

Sur l'étude de quelques dérivés des Méthylcyclopentane et Méthylcyclohexane



THÈSE

PRÉSENTÉE ET PUBLIQUEMENT SOUTENUE
DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

LE 23 NOVEMBRE 1937

Par

Joseph VALETTE

Pharmacien

Licencié es-sciences

Préparateur à la Faculté de Pharmacie

Lauréat de la Faculté de Pharmacie

1^{er} Prix de travaux pratiques 1934

Prix Massol

Prix Diacon

Médaille d'or

1935

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION PHARMACIE)

— I —

Jury	{	MM.	{	
		M. MOUSSERON, professeur, <i>Président</i> .		<i>Assesseurs.</i>
		A. ASTRUC, professeur, <i>Doyen</i> .		
		P. JAULMES, professeur.		

— « —

IMPRIMERIE A. E. MACABET FRÈRES
VAISON-LA-ROMAINE (Vaucluse)

—
1937

**Sur l'étude de quelques dérivés
des Méthylcyclopentane
et Méthylcyclohexane**

Sur l'étude de quelques dérivés des Méthylcyclopentane et Méthylcyclohexane



THÈSE

PRÉSENTÉE ET PUBLIQUEMENT SOUTENUE
DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

LE NOVEMBRE 1937

Par

Joseph VALETTE

Pharmacien

Licencié es-sciences

Préparateur à la Faculté de Pharmacie

Lauréat de la Faculté de Pharmacie

1^{er} Prix de travaux pratiques 1934

Prix Massol

Prix Diacon

Médaille d'or

1935

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION PHARMACIE)

— I —

Jury	{	MM.	{	
		M. MOUSSERON, professeur, <i>Président</i> .		
		A. ASTRUC, professeur, Doyen.		
		P. JAULMES, professeur.		<i>Assesseurs.</i>

— » —

IMPRIMERIE A. E. MACABET FRÈRES

VAISON-LA-ROMAINE (Vaucluse)

1937

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☉)		Doyen.
A. JUILLET (I. P. ☉)		Assesseur.
LEBLAYE (A. ☉)		Secrétaire.

PROFESSEURS

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☉)		Pharm. galénique et industrielle.
C. HOLLANDE (I. P. ☉)		Zoologie et microbiologie.
A. JUILLET (I. P. ☉)		Botanique et matière médicale.
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☉, ☼, C. ✚)		Pharmacie chimique.
G. O. ✚		Physique.
E. CANALS (I. P. ☉)		Chimie organique.
M. MOUSSERON (A. ☉)		Analyse et Toxicologie.
P. JAULMES		Chimie minérale.
R. DOLIQUE, chargé du Cours		

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✱, I. P. ☉)

PROFESSEUR HONORAIRE

M.

F. JADIN (O. ✱, I. P. ☉), Doyen honoraire de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☉)		Hydrologie.
G. HOLLANDE (I. P. ☉)		Zoologie.
A. JUILLET (I. P. ☉)		Botanique.
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☉, ☼, C. ✚)		Fonctions en chimie organique.
G. O. ✚		Chimie biologique.
M. MOUSSERON (A. ☉)		Toxicologie.
P. JAULMES		Zoologie.
J. GIROUX		Cryptogamie.
J. SUSPLUGAS		Législation pharmaceutique.
L. ASTRUC		

AGRÉGÉ

M. J. GIROUX

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM.

L. FARRÉ (I. P. ☉)		Chimie et Pharmacie.
J. SUSPLUGAS		Histoire naturelle.

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.



A mon maître

Monsieur le Professeur M. MOUSSERON
Professeur de Chimie organique à la Faculté de Pharmacie.

A Monsieur le Professeur A. ASTRUC
*Doyen de la Faculté de Pharmacie de Montpellier,
Professeur de Pharmacie galénique et industrielle,
Correspondant national de l'Académie de Médecine,
Officier de la Légion d'Honneur.*

A Monsieur le Professeur P. JAULMES
Professeur de Chimie analytique à la Faculté de Pharmacie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT - PROPOS

Avant de commencer cette étude il m'est particulièrement agréable de témoigner ma reconnaissance à tous ceux qui durant ma vie d'étudiant ou pendant le cours de mes travaux m'ont manifesté leur sympathie et aidé de leurs conseils.

Monsieur le Professeur **Mousseron** m'a accueilli dès la deuxième année dans son laboratoire ; après m'avoir fait l'honneur de me choisir comme préparateur, il a bien voulu suggérer et diriger ce travail, et n'a cessé de me soutenir et de m'encourager aux heures difficiles ; sa constante patience, sa haute autorité scientifique jointes à son habilité expérimentale m'ont permis de mener à bonne fin ces recherches. Je n'oublierai pas les heures vécues dans son laboratoire, et je tiens à l'assurer de ma vive reconnaissance et de mon profond attachement.

Ma respectueuse gratitude va à Monsieur le Doyen **Astruc**, qui au cours de mes études n'a cessé de me témoigner sa paternelle bienveillance. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en acceptant de siéger à ce jury de thèse.

Je suis heureux de remercier Monsieur le Professeur Jaulmes dont j'ai eu l'honneur d'être le préparateur ; sa présence ici est une preuve de l'intérêt qu'il m'a toujours porté et de son amabilité à mon égard.

Monsieur Granger, docteur ès-sciences assistant à la Faculté de Pharmacie m'a apporté sa collaboration précieuse : je l'en remercie bien sincèrement.

J'adresse, à tous mes maîtres des Facultés de Pharmacie et des Sciences, l'expression de ma grande reconnaissance.

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION

La chimie organique, par la richesse et la variété de ses composés, offre au chercheur avide de la connaître une source presque inépuisable de sujets neufs. On s'étonnera donc peut-être, de trouver dans ce travail effectué sous la direction de M. le Professeur **M. Mousseron** une étude sur des composés pour la plupart connus depuis assez longtemps, tels que les dérivés halogénés du méthylcyclohexane. Il nous a paru cependant intéressant de les préparer et de les étudier, afin de les présenter dans un ensemble assez complet et homogène.

En effet, certains auteurs tels que **Sabatier et Mailhe** (1), **Gutt** (2) décrivaient les *méthylchlorocyclohexanes* préparés par action du pentachlorure de phosphore sur les alcools correspondants, alors que **Markownikow** (3), **Zelinsky**, (4), **Mailhe et Murat** (5) obtenaient certains d'entre eux, soit par action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition sur les alcools, soit par action de ce même acide sur ces mêmes alcools, mais en présence de chlorures catalyseurs.

L'étude de ces composés, poursuivie ainsi par des chercheurs

(1) **Sabatier et Mailhe**. C. R., t. 140, 1905, p. 840.

(2) **Gutt**. Berichte. t. 40, 1907, p. 2061.

(3) **Markownikow**. Annalen. t. 341, 1905, p. 138.

(4) **Zelinsky**. Berichte. t. 41, 1908, p. 2679.

(5) **Mailhe et Murat**. Bull. Soc. Chim. (4), t. 9, 1911, p. 216.

différents, manquait un peu d'homogénéité et il était impossible de les grouper dans un tableau d'ensemble afin d'en comparer leurs propriétés.

De plus les dérivés halogénés actifs, obtenus à partir du 3 *méthylcyclohexanol d*, étant donné les difficultés de préparation et de purification, présentaient des propriétés physiques et surtout un pouvoir rotatoire variables avec les auteurs.

Certains même de ces composés actifs étaient inconnus : tels les dérivés *bromés* dérivant de l'action du pentabromure sur l'alcool précédent *d trans*, ou de l'action de l'acide bromhydrique ou du pentabromure sur l'isomère *d cis*.

Tous les auteurs, qui avaient examiné l'action des hydracides sur les méthylcyclohexanols, s'étaient trouvés en présence de deux composés, sans doute isomères *cis* et *trans* ; étant donné leurs points d'ébullition très voisins, ils n'étaient pas arrivés à les obtenir purs. Nous avons essayé de les séparer, en utilisant des colonnes de hauteur variable, rappelant celle de **Podbielniak** (1), constituées par un tube de verre de 8 m /m de diamètre, renfermant une spirale d'acier inoxydable.

Nous tenons ici à remercier Monsieur le Professeur **Jaulmes**, qui, spécialisé dans la question de la distillation fractionnée (2), nous a donné l'idée d'utiliser de semblables appareils, et guidé de ses conseils éclairés.

Pour préparer ces composés nous avons pris, comme point de départ, les quatre *méthylcyclohexanols trans racémiques* isomères, que nous avons traités respectivement par l'acide chlorhydrique à l'ébullition et le pentachlorure de phosphore à froid.

Dans la *série active*, nous avons étudié les dérivés chlorés, bromés et iodé dérivant du 3 *méthylcyclohexanol d trans*, et uniquement les dérivés bromés faits sur ce même alcool *d cis*. A ces composés peu connus, on attribuait souvent un pouvoir rotatoire positif, alors que la plupart d'entre eux sont lévogyres ; ceci était dû, sans doute, à des traces de carbure for-

(1) **Podbielniak**. Industrial Chemistry 1933, p. 119.

(2) **Jaulmes**. Thèse Sciences Montpellier 1933.

tement positif qui souillait toujours les dérivés halogénés.

Afin d'identifier tous ces composés, leurs dérivés organomagnésiens ont été oxydés ou carbonatés : les alcools obtenus, ayant été déjà l'objet de très nombreux travaux, ont été caractérisés seulement par leurs phényluréthanes ; quant aux acides, nous avons décrit ceux dont le rendement permettait d'en obtenir une assez forte quantité ; ils ont été caractérisés par le point de fusion de leurs anilides, connues seulement pour les acides 2 méthylcyclohexane carboniques.

A partir du 1 méthyl 3 iodocyclohexane *d* A, nous avons préparé un des deux acides 3 méthylcyclohexane carbonique actif inconnu qui est sans doute le stéréoisomère de celui obtenu par Gutt (1).

Il était intéressant de comparer cet acide à son homologue inférieur actif l'acide 3 méthylcyclopentane carbonique. Ce dernier se présente aussi sous deux formes stéréoisomères dont l'une était déjà connue.

Nous l'avons préparé par deux voies : par la régression de Favorsky et Bajowsky (2) effectuée sur la 1 méthyl 4 chloro 3 cyclohexanone *d*, soit par oxydation de l'aldéhyde active correspondante, inconnue jusqu'à présent, et que nous avons isolée.

Enfin, comme au cours de la carbonatation des magnésiens des dérivés halogénés précédents, un rendement assez faible en acide avait été constaté, surtout dans les séries 1-1 et 1-2, nous avons jugé intéressant d'étudier les réactions secondaires, qui s'effectuaient au cours de la fixation de l'anhydride carbonique. Pour cela nous avons examiné la façon dont se comportaient, le gaz carbonique, les sels halogéno-magnésiens, les acides, les halogénures d'acide et les esters. sur les organomagnésiens.

(1) Gutt. Berichte, t. 40, 1907, p. 2061.

(2) Favorsky et Bajowsky. Journ. Soc. Phys. Chim. R., t. 46, 1914, p. 1097-1102

Dans l'exposé de ce travail, nous allons adopter le plan suivant :

CHAPITRE I

Etude de quelques dérivés halogénés des méthylcyclohexanols.

§ 1. Dérivés chlorés du 1 méthylcyclohexanol trans. .

§ 2. Dérivés chlorés du 2 méthylcyclohexanol trans.

§ 3. — I — Dérivés chlorés du 3 méthylcyclohexanol trans.

— II — (A) Dérivés halogénés du 3 méthylcyclohexanol d trans, et acide 3 méthylcyclohexane carbonique actif.

(B) Dérivés bromés du 3 méthylcyclohexanol d cis.

§ 4. Dérivés chlorés du 4 méthylcyclohexanol trans.

CHAPITRE II

Aldéhyde et acide 3 méthylcyclopentane carbonique actif.

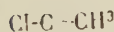
CHAPITRE III

Les organomagnésiens agents de désoxydation.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES MÉTHYLCYCLOHEXANOLS

§. 1. — DÉRIVÉS CHLORÉS DU 1. MÉTHYLCYCLOHEXANOL.



Le 1 méthylcyclohexanol déjà obtenu par Zelinsky (1), Markownikow (2), Sabatier et Mailhe (3), Gutt (4) et Auwers, Hinterseber et Treppmann (5) est préparé en faisant réagir la cyclohexanone sur le bromure de méthylmagnésium. Ses propriétés : $E_{b_{760}} = 155^{\circ}$; $d_0 = 0,953$; phényluréthane $F = 105^{\circ}$, sont identiques à celles que lui ont attribuées les auteurs précédents.

A cet alcool ne peut correspondre qu'un seul dérivé chloré, les deux substitutions étant supportées par le même atome de carbone. Il nous a paru cependant utile d'étudier les actions différentes de l'acide chlorhydrique et du pentachlorure de phosphore afin de voir si ces deux agents de chloration se comportaient de

(1) Zelinsky. Berichte, t. 34, 1901, p. 2880.

(2) Markownikow. Journ. Soc. Phys. Chim. R., t. 32, 1900, p. 302.

(3) Sabatier et Mailhe. C. R., t. 138, 1904, p. 1321.

(4) Gutt. Berichte, t. 40, 1907, p. 2069.

(5) Auwers, Hinterseber et Treppmann. Annalen, t. 410, 1915, p. 274.

façon identique, et n'arrivaient pas à donner à la suite d'une déshydratation, un dérivé chloré en position 2.

Ce 1 méthylchlorocyclohexane a déjà été préparé, en faisant agir le pentachlorure de phosphore, par **Sabatier** et **Mailhe** (1) et **Markownikow** (2); il bout à $53^{\circ} - 55^{\circ}$ sous $40^m/m$ et ne se laisse pas distiller sous la pression atmosphérique.

Gutt (3) plus tard traite le 1 méthylcyclohexanol par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, pendant 12 heures environ; il isole un composé $Eb_{100} = 86^{\circ}$ présentant une densité $d_4^{20} = 0,968$ et un indice $n_{17}^D = 1,458$. Son magnésien carbonaté le conduit à l'acide 1 méthylcyclopentane carbonique $Eb_{24} = 137^{\circ} - 138^{\circ}$; $F = 38^{\circ} - 39^{\circ}$; amide $F = 68^{\circ} - 69^{\circ}$, avec un rendement inférieur à 25 %.

1°) Action de l'acide chlorhydrique.

Le mélange de 80 grammes de 1 méthylcyclohexanol et de 200 grammes d'acide chlorhydrique pur est porté à l'ébullition pendant environ 3 heures. Après refroidissement, la couche supérieure qui contient le dérivé chloré est décantée et la partie inférieure chlorhydrique extraite deux fois à l'éther. Le résultat de ces opérations est lavé à l'eau puis à une solution de carbonate acide de sodium; après avoir séché sur du sulfate anhydre de sodium et éliminé le solvant par distillation au bain-marie, on obtient un résidu qui va être fractionné sous un vide partiel à l'aide d'une colonne à spirale de $0^m 40$ de hauteur.

En tête distille un peu de carbure, le méthyl Δ_1 cyclohexène. La température s'élève ensuite et ne varie que de 1° à 2° au cours du fractionnement; deux portions ont pu être ainsi séparées, présentant des densités et des indices un peu différents:

Première portion: $Eb_{10} = 35^{\circ}$; $d_{23} = 0,965$; $n_{23}^D = 1,4565$
R. M. calculée: 37,19; R. M. trouvée = 37,32.

Deuxième portion: $Eb_{10} = 37^{\circ}$; $d_{23} = 0,973$; $n_{23}^D = 1,4558$

(1) **Sabatier** et **Mailhe**. Ann. Chim. Phys., (8), t. 10, 1907, p. 527.

(2) **Markownikow**. Journ. Soc. Phys. Chim. R., t. 35, 1903, p. 1041.

(3) **Gutt**. Loc. cit.

R. M. calculée : 37,19 ; R. M. trouvée = 37,00.

Nous allons tâcher de les identifier en examinant le résultat de la carbonatation de leurs magnésiens.

2^o) Action du pentachlorure de phosphore.

60 grammes de 1 méthylcyclohexanol en solution benzénique sont traités par le pentachlorure à froid. Pour cela 15 grammes d'alcool précédent dissous dans 80 cc de benzène sont placés dans des petits ballons surmontés d'un tube effilé ; le tout étant maintenu vers -10° dans un mélange de glace et de sel, on ajoute par petites portions 30 grammes de pentachlorure de phosphore pulvérisé ; la réaction est vive et produit un assez fort dégagement de vapeurs d'acide chlorhydrique. L'addition terminée, le contenu des ballons est réuni et chauffé deux heures au bain-marie sous réfrigérant ; on refroidit ensuite, ajoute de l'eau glacée qui dissout l'acide chlorhydrique formé ; par décantation la couche benzénique est séparée, lavée à l'eau, puis avec une solution de carbonate acide de sodium.

On élimine le solvant et distille le résidu sous le vide à l'aide de la colonne précédente. Après rejet d'une petite tête contenant des traces de benzène et du méthyl Δ_1 cyclohexène, on recueille 30 grammes de méthylchlorocyclohexane passant absolument à point fixe : $Eb_{10} = 36^{\circ}$; $d_{23} = 0,975$; $n_{23}^D = 1,461$; R. M. calculée = 37,19 ; R. M. trouvée : 37,30.

Ce produit va également être identifié par carbonation de son magnésien.

Action de l'anhydride carbonique sur les magnésiens du 1. méthylchlorocyclohexane.

La carbonatation de ces magnésiens fournissant, comme nous allons le voir, une forte proportion d'alcool correspondant, il nous a paru inutile d'étudier l'action de l'oxygène sur de tels composés.

1°) *Méthylchlorocyclohexane résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le 1. méthylcyclohexanol.*

a) *Fraction Eb₁₀ = 35°.* Le magnésien est effectué sur 15 grammes de ce produit ; l'attaque du magnésium est assez lente à se faire et il se forme en assez grande quantité un produit pulvérulent correspondant à un dérivé doublé. Lorsque la réaction paraît terminée, on chauffe encore une demi heure à l'aide d'un bain d'eau chaude. On verse ensuite lentement par une ampoule à brome ce méthylchlorocyclohexylmagnésium dans un ballon où l'on fait arriver un courant d'anhydride carbonique pur et sec. La réaction se produit ici en présence d'un excès de gaz carbonique qui facilite la formation de l'acide.

Cette carbonatation, d'ailleurs, paraît s'effectuer difficilement et aucun dégagement de chaleur n'est constaté.

On libère ensuite les produits formés par addition d'acide chlorhydrique à 20 % et de glace pilée ; on décante la couche étherée qui contient l'acide et les produits neutres et l'on extrait plusieurs fois à l'éther la solution aqueuse. Le résultat de ces décantations est réuni, lavé à l'eau, et, après élimination des 2/3 du solvant, traité par une solution de soude à 15 %. On forme ainsi le sel de sodium soluble dans l'eau, alors que les composés neutres résultant des réactions secondaires produites au cours de la carbonatation restent dans l'éther ; l'acide libéré par addition d'une solution d'acide sulfurique à 20 % se présente sous la forme d'une huile surnageant la solution aqueuse que l'on décante et extrait à l'éther.

Après purification, l'acide 1 *méthylcyclohexane carbonique* ainsi obtenu est un solide fondant vers 39° ; son amide présente un point de fusion $F = 68^\circ$ comme l'ont indiqué Gutt (1) et Tarbouriech (2).

Le rendement est très faible — environ 10 % — les réactions secondaires qui dans les cas des 3 et 4 méthylchlorocyclohexanes

(1) Gutt. Berichte, t. 40, 1907, p. 2066.

(2) Tarbouriech. Bull. Soc. Chim., (4), t. 9, 1911, p. 917.

donneront naissance à des produits neutres en assez faible quantité étant devenues ici prépondérantes.

Ces composés neutres ont été étudiés ; par distillation nous avons séparé plusieurs fractions que nous avons pu identifier ; elles correspondent à du 1 méthylcyclohexanol et méthyl Δ_1 cyclohexène en assez forte proportion ; à côté a pris naissance un peu de méthylcyclohexylcarbinol ; ce dernier par oxydation chromique nous a donné une aldéhyde, preuve de la présence d'une fonction alcool extranucléaire.

La réaction, expliquant la formation de ces composés, est étudiée dans le chapitre III page 70.

Le méthylcyclohexanol, qui prend naissance au cours de cette carbonatation, est toujours le même que celui dérivant par oxydation du même méthylcyclohexylmagnésium ; nous l'avons identifié ici par le point de fusion de sa phényluréthane.

Phényluréthane.— 2 grammes de ce méthylcyclohexanol, mis en contact avec 2, 5 grammes d'isocyanate de phényle, sont chauffés au bain-marie pendant 1 heure, dans un petit ballon surmonté d'un long tube effilé ; on abandonne 12 heures et reprend par de l'éther de pétrole ; les cristaux qui se forment sont essorés et dissous dans de l'alcool absolu : les portions que l'on sépare fondent toutes à 105°, point de fusion déjà indiqué par **Sabatier** et **Mailhe** (1) pour le 1 méthylcyclohexanol.

Quant au méthylcyclohexène la place de la double liaison varie avec le dérivé chloré dont on part ; ceci dépend, en effet, de la position de l'hydrogène quittant le cycle ; ainsi pour les 2 méthylchlorocyclohexanes ce seront les hydrogènes en position 1 et 3 qui s'élimineront.

(1) **Sabatier** et **Mailhe**. C. R., t. 138, 1904, p. 1324.

b) *Fraction* Eb₁₀ = 37°. Le magnésien préparé sur 15 grammes de ce méthylchlorocyclohexane nous donne, après carbonatation, un peu d'acide identique au précédent, du 1 méthylcyclohexanol et méthylcyclohexène.

Ce 1 méthylcyclohexanol possède une *phényluréthane* fondant à 105°.

2°) *Méthylchlorocyclohexane* résultant de l'action du pentachlorure de phosphore sur le 1. méthylcyclohexanol.

Ce méthylchlorocyclohexane nous donne assez difficilement l'halogénomagnésien ; la carbonatation, effectuée toujours avec les mêmes précautions, ne nous fournit de l'acide qu'avec un rendement approximatif de 10 % ; il présente d'ailleurs des propriétés identiques à celui obtenu précédemment.

Quant aux produits neutres, ils sont constitués en majeure partie par du 1 *méthylcyclohexanol* : Eb₇₆₀ = 155° ; *phényluréthane* F = 105° et du *méthyl Δ₁ cyclohexène* Eb₇₆₀ = 111°-112°.

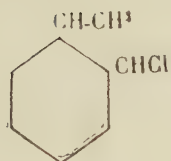
* * *

La carbonatation des méthylchlorocyclohexanes précédents nous a fourni très peu d'acide méthylcyclohexane carbonique, qui s'est révélé être le même pour les trois dérivés chlorés, et que nous avons identifié comme étant l'acide 1 *méthylcyclohexane carbonique*. Par contre au cours de cette fixation des éléments de l'anhydride carbonique, nous avons retrouvé beaucoup de produits neutres — 80 à 90 % du composé chloré mis en jeu — ; la majeure partie était constituée par du 1 *méthylcyclohexanol* (*phényluréthane* F = 105°) et du *méthyl Δ₁ cyclohexène* Eb₇₆₀ = 111°-112°, pour les trois carbonatations.

L'action de l'acide chlorhydrique et du pentachlorure de phosphore sur le 1 méthylcyclohexanol est donc identique et ne conduit qu'à du 1 *méthylchlorocyclohexane*. Les faibles différences, de densité, d'indice et de point d'ébullition des 3 produits obtenus, sont sans doute dues à des traces de carbure ou de polychlorés entraînés au cours de la distillation.

§. 2. — DÉRIVÉS CHLORÉS DU

2. MÉTHYLCYCLOHEXANOL.



Les 2 méthylchlorocyclohexanes ont été préparés comme tous les méthylchlorocyclohexanes suivants, en faisant agir l'acide chlorhydrique à chaud et le pentachlorure de phosphore à froid sur l'alcool correspondant *trans* Poulenc, préalablement rectifié à l'aide d'une colonne à spirale de 1^m20 de hauteur, afin d'en éliminer les traces de *cis* qu'il pourrait contenir.

* * *

Ces composés, dans la série 1-2, ont déjà été obtenus par ces deux méthodes : Sabatier et Mailhe (1) décrivent un 2 méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action du pentachlorure de phosphore : $E_{b_{100}} = 88^{\circ}89^{\circ}$; $d_{0}^{18} = 0,980$; $n_{18}^D = 1,463$; auquel correspond par carbonatation un acide solide.

Gutt (2), Skita et Ritter (3) lui attribuent les mêmes propriétés. Leur acide, $E_{b_{12}} = 125^{\circ}$, présente une amide fondant à 180° - 181° .

Zelinsky (4), par l'acide chlorhydrique, obtient un autre dérivé : $E_{b_{100}} = 91^{\circ}92^{\circ}$; $d_{0}^{20} = 0,969$; $n_{20}^D = 1,458$; l'acide correspondant est liquide ; amide F = 151° - 152° .

Enfin Perlin-Borrel (5) les a préparés d'après les deux méthodes ; par l'acide chlorhydrique : $E_{b_{35}} = 68^{\circ}72^{\circ}$; $d_{13} = 0,986$; $n_{23}^D = 1,465$; la carbonatation du magnésien de ce dernier la conduit à deux acides, l'un solide, l'autre liquide ; l'oxydation lui donne un alcool, dont la phényluréthane fond à 105° .

(1) Sabatier et Mailhe. C. R., t. 140, 1905, p. 840.

(2) Gutt. Berichte, t. 40, 1907, p. 2065.

(3) Skita et Ritter. Berichte, t. 44, 1911, p. 675.

(4) Zelinsky. Berichte, t. 41, 1908, p. 2679.

(5) Perlin-Borrel. Thèse Sciences, Nancy, 1931, p. 82.

1°) Action de l'acide chlorhydrique.

On fait agir, sur 120 grammes de 2 méthylcyclohexanol *trans*, 300 grammes d'acide chlorhydrique à l'ébullition pendant trois heures.

Le résidu d'extraction à l'éther est fractionné d'abord sous la pression atmosphérique afin d'éliminer le *carbure* ; ce dernier est séparé en deux portions sensiblement égales :

$$a) \text{Eb}_{760} = 104^{\circ}\text{-}105^{\circ} ; n_{18}^D = 1,4465.$$

$$b) \text{Eb}_{760} = 109^{\circ}\text{-}110^{\circ} ; n_{18}^D = 1,4491.$$

La première semble être du méthyl Δ_2 cyclohexène $n_{14}^D = 1,4459$, souillé de Δ_1 $n_{18}^D = 1,4503$, tandis que la deuxième serait du Δ_1 renfermant une petite quantité de Δ_2 .

La portion renfermant le *méthylchlorocyclohexane* est fractionnée sous le vide à l'aide d'une puissante colonne à spirale de 1 mètre, surmontée d'un retrogradateur ; on sépare deux produits bouillant à des points assez différents :

$$a) \text{Eb}_{10} = 34^{\circ}\text{-}35^{\circ} ; d_{23} = 0,966 ; n_{23}^D = 1,4565 ; \gamma_{23} = 149 \times 10^{-4} \text{ dynes /cm}^2 ; \text{R. M. calculée} = 37,19 ; \text{R. M. trouvée} = 37,27.$$

$$b) \text{Eb}_{10} = 42^{\circ}\text{-}43^{\circ} ; d_{23} = 0,966 ; n_{23}^D = 1,4569 ; \gamma_{23} = 138 \times 10^{-4} \text{ dynes /cm}^2 ; \text{R. M. calculée} = 37,19 ; \text{R. M. trouvée} = 37,29.$$

Ce dernier se forme en quantité prépondérante.

La carbonatation et surtout l'oxydation de leurs magnésiens va nous permettre de les identifier.

2°) Action du pentachlorure de phosphore.

La chloration est effectuée sur 120 grammes de 2 méthylcyclohexanol *trans*.

On isole avec la colonne précédente, après élimination d'une faible quantité de carbure :

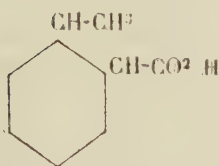
$$a) 45 \text{ grammes d'un dérivé chloré : } \text{Eb}_{10} = 39^{\circ}\text{-}40^{\circ} ; d_{23} = 0,970 ; n_{23}^D = 1,4586 ; \gamma_{23} = 136 \times 10^{-4} \text{ dynes /cm}^2 ;$$

$$\text{R. M. calculée} = 37,19 ; \text{R. M. trouvée} = 37,27.$$

b) 30 grammes d'un second produit : $Eb_{10} = 42^{\circ} - 43^{\circ}$; $d_{23} = 0,974$; $n_{23}^D = 1,4580$; $\eta_{23} = 152 \times 10^{-4}$ dynes/cm².

R. M. calculée = 37,19 ; R. M. trouvée : 37,12.

Action de l'anhydride carbonique sur les magnésiens des 2. méthylchlorocyclohexanes.



1^o) Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le 2 méthylcyclohexanol.

Fraction $Eb_{10} = 42^{\circ} - 43^{\circ}$.

La carbonatation ne s'effectuant qu'avec un rendement assez peu élevé, nous l'avons réalisée seulement sur le méthylchlorocyclohexane $Eb_{10} = 42^{\circ} - 43^{\circ}$, que nous possédions en quantité suffisante. La fraction recueillie avant, $Eb_{10} = 34^{\circ} - 35^{\circ}$, a été réservée uniquement pour l'oxydation.

Tous les magnésiens de cette série sont assez longs à préparer et l'on constate encore la formation de produits doublés d'aspect pulvérulent.

L'acide est obtenu avec un rendement d'environ 30 %, les produits neutres décrits dans le paragraphe précédent prenant naissance en assez forte proportion.

Il se présente sous forme liquide, mais contient un peu de forme solide, puisque nous séparons deux anilides.

Anilide. Le point de fusion de l'anilide des deux isomères *cis* et *trans* a été donné par Skita (1) (*cis* F = 106° ; *trans* F = 152°) ; il nous est donc ainsi plus facile de les identifier.

Pour la préparer on mélange l'acide au double de son poids d'aniline ; le tout placé dans un petit ballon est maintenu 6 heures à l'ébullition sous réfrigérant à reflux. Après quelque temps de repos on traite par l'acide chlorhydrique au dixième pour

(1) Skita Annalen, t. 431, 1923, p. 16.

éliminer l'excès d'aniline ; il se forme alors deux couches, une aqueuse renfermant le chlorhydrate d'aniline, et une huileuse contenant l'anilide ; cette dernière après décantation est lavée à la soude à 5 % et enfin avec de l'eau ; le résidu ainsi obtenu est épuisé au bain-marie avec de l'éther de pétrole, où l'anilide ne tarde pas à cristalliser par refroidissement.

Ici on sépare une grande quantité de cristaux fondant à 105°-106° correspondant à l'acide 2 méthylcyclohexane carbonique *cis*, alors qu'une faible portion fond vers 149°-150° et représente l'acide *trans* solide.

2°) Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action du pentachlorure de phosphore sur le 2 méthylcyclohexanol.

a) *Fraction Eb₁₀ = 39°-40°*. A partir de 10 grammes de ce produit nous obtenons 2 grammes d'acide bien purifié, qui ne tarde pas à cristalliser en partie.

Ces cristaux essorés et lavés au benzène ont une anilide qui fond à 151°-152° et correspond à l'acide *trans* de Skita (1).

Pour la portion visqueuse on arrive après plusieurs purifications à isoler des cristaux fondant à 106°-107°.

b) *Fraction Eb₁₀ = 42°-43°*. L'acide obtenu ici est liquide et correspond à la forme *cis* décrite par les auteurs ; son anilide fond en effet à 106° ; en fractionnant on n'arrive pas à isoler des cristaux fondant à une température plus élevée et correspondant au *trans*.

(1) Skita. Annalen, t. 431, 1923, p. 16.

Action de l'oxygène sur les magnésiens des 2. méthylchlorocyclohexanes.

1^o) Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le 2 méthylcyclohexanol *trans*.

a) Fraction $Eb_{10} = 34^{\circ}\text{--}35^{\circ}$. La phényluréthane de l'alcool, que nous obtenons ici en faisant circuler un courant d'oxygène pur et sec dans le ballon contenant la solution étherée de méthylchlorocyclohexylmagnésium fait à partir de ce dérivé chloré, possède un point de fusion brut de $89^{\circ}\text{--}90^{\circ}$. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu on arrive à élever ce point de fusion jusqu'à $102^{\circ}\text{--}103^{\circ}$.

Cette fraction est d'ailleurs, un peu souillée de la suivante qui va nous conduire à l'alcool 1-2 *cis* ; c'est ce qui explique le léger abaissement des points de fusion.

Elle correspond donc au 1 méthylchlorocyclohexane ; ses propriétés sont en effet très peu différentes de celles que nous avons indiquées pour ce composé étudié dans le paragraphe précédent

1 méthylcyclohexanol $\rightarrow Eb_{10} = 35^{\circ}$; $d_{23} = 0,965$; $n_{23}^D = 1,4565$.

2 méthylcyclohexanol $\rightarrow Eb_{10} = 34^{\circ}\text{--}35^{\circ}$; $d_{23} = 0,966$; $n_{23}^D = 1,4565$.

b) Fraction $Eb_{10} = 42^{\circ}\text{--}43^{\circ}$. L'oxydation du magnésien de ce dérivé chloré nous conduit à du 2 méthylcyclohexanol *cis* pur ; sa phényluréthane présente en effet un point de fusion invariable $F = 94^{\circ}$, semblable à celui indiqué pour cet alcool *cis* par Skita (1), Skita et Faust (2), Perlin-Borrel (3) et Gough (4), et assez différent de celui qui lui attribuent Godchot et Bedos (5).

(1) Skita. Annalen, t. 431, 1923, p. 1.

(2) Skita et Faust. Berichte. t. 64, 1931, d. 2878.

(3) Perlin-Borrel. Thèse sciences, Nancy. 1931, p. 25.

(4) Gough, Hunter et Kenyon. Journ. Chem. Soc. t. 2, 1926, p. 2052.

(5) Godchot et Bedos. C. R., t. 174, 1922, p. 461.

2°) Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action du pentachlorure de phosphore sur le 2 méthylcyclohexanol *trans*.

a) Fraction $Eb_{10} = 39^0-40^0$. Ce méthylchlorocyclohexane nous conduit surtout à de l'alcool 2 *trans*; sa phényluréthane fond en effet, après purification, à 103^0 ; elle doit être souillée de traces de phényluréthane *cis* qui abaissent un peu son point de fusion normalement de 105^0 : Skita (1), Skita et Faust (2), Perlin-Borrel (3), Gough (4), Godchot et Bedos (5), Wallach (6).

b) Fraction $Eb_{10} = 42^0-43^0$. Ici la phényluréthane correspond à celle de l'alcool 1-2 *cis*, que nous devons obtenir presque à l'état de pureté; elle fond à 96^0-97^0 , température un peu plus élevée cependant que celle que lui attribuent les auteurs précédents ($F = 93^0-94^0$); ceci est sans doute dû à un peu de *trans* ($F = 105^0$) qui la souille.

* * *

L'action des agents de chloration, telle que nous venons de la décrire, paraît, en effet, plus complexe que ne l'avaient montré les auteurs qui l'avaient déjà étudiée.

L'acide chlorhydrique semble nous donner trois dérivés chlorés: le 1 méthylchlorocyclohexane $Eb_{10} = 34^0-35^0$; le 2 méthylchlorocyclohexane A, qui par oxydation du magnésien nous conduit à l'alcool correspondant *cis*, souillé d'un peu de 2 méthylchlorocyclohexane B, auquel correspond un alcool 1-2 *trans*. Ceci a d'ailleurs été très nettement vérifié lors de la carbonatation du magnésien: nous avons obtenu, en effet, deux anilides à partir de la fraction $Eb_{10} = 42^0-43^0$.

(1) Skita. Annalen, t. 431, 1923, p. 1.

(2) Skita et Faust. Berichte. t. 64. 1931, p. 2878.

(3) Perlin-Borrel. Thèse Sciences, Nancy, 1931, p. 25.

(4) Gough, Hunter et Kenyon. Journ. Chem. Soc. t. 2, 1926, p. 2052.

(5) Godchot et Bedos. C. R., t. 174, 1922, p. 461.

(6) Wallach. Annalen, t. 329, 1903, p. 375.

Le pentachlorure engendre les deux formes A et B des 2 méthylchlorocyclohexanes, mais avec prédominance de l'isomère B qui distille le premier.

Bien que ces deux stéréoisomères n'aient pu être séparés à l'état absolument pur, ils présentent des propriétés assez différentes nous permettant de les comparer :

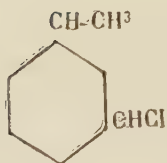
	Eb ₁₀	d ₂₃	n ₂₃ ^D	Acide (anilide)	Alcool (phényl-uréthane)
isomère A	42°-43°	0,966	1,4569	106° (<i>cis</i>)	94° (<i>cis</i>)
isomère B	39°-40°	0,970	1,4586	152° (<i>trans</i>)	105° (<i>trans</i>)

§. 3. — DÉRIVÉS HALOGÉNÉS
DES 3. MÉTHYLCYCLOHEXANOLS TRANS RACÉMIQUE
ET TRANS ET CIS ACTIFS.

Nous étudierons d'abord les dérivés chlorés racémiques de cet alcool *trans* ; en second lieu nous examinerons les 3 chloro, bromo et iodo méthylcyclohexanes actifs, et à partir de ce dernier nous préparerons l'acide 3 méthylcyclohexane carbonique actif

* * *

I) DÉRIVÉS CHLORÉS
DU 3. MÉTHYLCYCLOHEXANOL TRANS RACÉMIQUE.



Plusieurs auteurs ont déjà effectué des recherches sur les 3 méthylchlorocyclohexanes : **Knövenagel** (1), en 1887, l'obtient en traitant à l'ébullition le 3 méthylcyclohexanol par 5 fois son volume d'acide chlorhydrique ; il lui attribue les propriétés suivantes : $Eb_{10} = 56^{\circ}$; $d_{4}^{15} = 0,970$.

Markownikow (2), après avoir préparé le 3 méthylchlorocyclohexane *d*, fait agir à froid pendant 5 mois l'acide chlorhydrique sur le méthyl Δ_3 cyclohexène ; il est ainsi conduit à un mélange de deux dérivés chlorés identiques à ceux provenant de l'attaque de l'alcool 1-3, par ce même acide : $Eb_{100} = 89^{\circ} - 91^{\circ}$.

De même, le méthylcyclohexane, soumis à l'action du chlore au soleil, aboutit à un mélange de composés chlorés dont l'un fut homologué au précédent.

Sabatier et Mailhe (3) constatent que le mélange des méthyl-

(1) **Knövenagel**. Annalen. t. 297, 1897, p. 153.

(2) **Markownikow**. Annalen. t. 341, 1905, p. 138.

(3) **Sabatier et Mailhe**. C. R. t. 140, 1905, p. 840.

chlorocyclohexanes obtenus lors de l'attaque du méthylcyclohexane par le chlore est formé par 1/3 de dérivé 1-2, 3/5 de dérivé 1-3 et de traces 1-4 ; ils les identifient en les comparant aux produits de l'action du pentachlorure de phosphore sur les alcools correspondants ; c'est ainsi que le 3 méthylchlorocyclohexane bout à 157° sous la pression atmosphérique en subissant une légère décomposition, et possède une densité $d_0 = 1,011$.

Enfin Mailhe et Murat (1) ont étudié la fixation catalytique de l'acide chlorhydrique sur les méthylcyclohexanols, en présence de chlorures catalyseurs ; cette réaction est précédée d'une déshydratation donnant le méthylcyclohexène correspondant. L'acide chlorhydrique se fixe ensuite et donne dans le cas de l'alcool 1-3 le 4 méthylchlorocyclohexane bouillant à 157° ; l'alcool qui résulte de l'oxydation de son magnésien est le 4 méthylcyclohexanol puisque sa phényluréthane fond à 125°.

En parcourant ces travaux on remarque qu'aucun auteur n'avait préparé les deux formes stéréoisomères de ce 3 méthylchlorocyclohexane, pour les étudier comparativement.

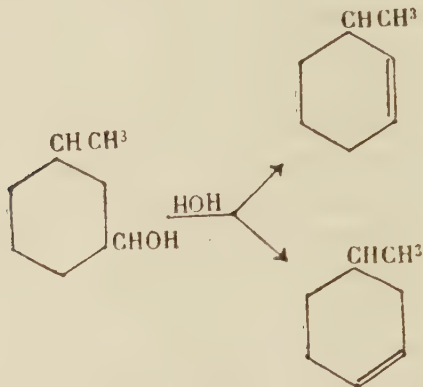
1°) Action de l'acide chlorhydrique.

Le chauffage à feu nu du mélange de 210 grammes de 3 méthylcyclohexanol *trans* et de 400 grammes d'acide chlorhydrique nous conduit à un dérivé chloré brut que l'on fractionne à l'aide d'une colonne à spirale de 0^m40 de hauteur. Au cours de cette préparation, il se forme encore un carbure éthylénique en assez forte quantité, Eb = 30°.

Pour le cas de ce *méthylcyclohexène* il nous a paru nécessaire de rechercher la position de la double liaison, car théoriquement

(1) Mailhe et Murat. Bull. Soc. Chim. (4), t. 9, 1911, p. 216.

la déshydratation du 3 méthylcyclohexanol conduit aussi bien au Δ_2 qu'au Δ_3 méthylcyclohexène :



Pour cela, 12 grammes de ce carbure sont oxydés à froid par 55 grammes de permanganate de potassium dissous dans 1500^{cc} d'eau ; l'opération s'effectue en présence de glace pilée et dure environ 8 heures, l'addition de la solution oxydante se faisant par petites portions.

L'excès de permanganate est détruit à chaud par quelques gouttes d'alcool éthylique, et le bioxyde de manganèse formé est éliminé par filtration ; l'acide qui se trouve sous forme de sel de potassium, privé par une première extraction à l'éther des produits neutres qui le souillent, est libéré par addition d'acide sulfurique à 40 %. Plusieurs traitements à l'éther nous donnent, une fois le solvant évaporé, un résidu qui cristallise dans le benzène et présente pour toutes ses fractions un point de fusion identique : F = 88°-89°.

C'est donc de l'acide β méthyladipique pur et le carbure qui prend naissance ici est bien du méthyl Δ_3 cyclohexène.

Le méthylchlorocyclohexane qui distille après le carbure passe à point fixe ; il est obtenu avec un rendement de 60 % et présente les caractéristiques suivantes :

$Eb_{10} = 40^0$; $d_{23} = 0,966$; $n_{23}^D = 1,4562$; $n_D - n_C = 0,0045$;
 $n_F - n_D = 0,0056$; $\gamma_{23} = 133 \times 10^{-4}$ dynes/cm².

R. M. calculée = 37,19 ; R. M. trouvée = 37,29.

2^o) Action du pentachlorure de phosphore.

200 grammes de 3 méthylcyclohexanol *trans* en solution benzénique sont traités par le pentachlorure de phosphore.

Après élimination du benzène il distille un peu de *méthyl Δ₃ cyclohexène* et à une température un peu plus élevée passe le dérivé chloré.

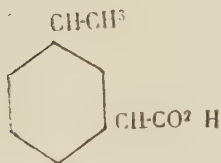
Ce *méthylchlorocyclohexane* est fractionné avec la colonne à spirale précédente ; on sépare plusieurs portions présentant toutes les mêmes constantes :

$Eb_{10} = 39^0$; $d_{23} = 0,970$; $n_{23}^D = 1,4583$; $n_D - n_C = 0,0045$
 $n_F - n_D = 0,0056$; $\gamma_{23} = 123 \times 10^{-4}$ dynes/cm².

R. M. calculée = 37,19 ; R. M. trouvée = 37,27.

Action de l'anhydride carbonique sur les magnésiens des 3. méthylchlorocyclohexanes.

1^o) *Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le 3 méthylcyclohexanol trans.*



L'halogénomagnésien se forme ici plus facilement que dans le cas des 1 et 2 méthylchlorocyclohexanes et la carbonata-

tion s'effectue surtout mieux puisque le rendement en acide dépasse 60 %.

Ce composé, doué d'une odeur forte et très désagréable, se présente sous la forme d'un liquide visqueux, $Eb_{14} = 133^0$; $d_{23} = 1,000$; $n_{23}^D = 1,4563$; $n_D - n_C = 0,0032$; $n_F - n_D = 0,0045$;

$\gamma_{23} = 180 \times 10^{-3}$ dynes/cm².

R. M. calculée = 38,48 ; R. M. trouvée = 38,58.

Anilide. Bien que l'anilide n'ait jamais été préparée par les auteurs qui ont préparé cet acide, nous avons choisi ce mode de caractérisation, car il fournit des produits très bien cristallisés.

On isole en tête une assez faible portion, qui après purification fond à 110° , mais la majeure partie, soit 80 %, présente une solubilité beaucoup plus grande dans l'éther de pétrole et possède un point de fusion de 102° - 103° .

2^o) *Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action du pentachlorure sur le 3 méthylcyclohexanol trans.*

L'acide 3 méthylcyclohexane carbonique, préparé ici avec un rendement semblable au précédent, est aussi liquide ; ses constantes sont peu différentes, sauf le point de fusion de son anilide.

$E_{b_{10}} = 132^{\circ}$; $d_{23} = 1,001$; $n_{23}^D = 1,4562$; $n_D - n_C = 0,0032$
 $n_F - n_D = 0,0046$; $\gamma_{23} = 146 \times 10^{-3}$ dynes/cm².

R. M. calculée = $38,48$; R. M. trouvée = $38,57$.

Anilide. Toutes les fractions très bien cristallisées fondent exactement au même point $F = 110^{\circ}$ - 111° .

Ces acides, obtenus ici sous leurs deux formes stéréoisomères caractérisées nettement par le point de fusion assez différent de leurs anilides, $F = 102^{\circ}$ - 103° et $F = 110^{\circ}$ - 111° , ont été décrits par divers auteurs : **Markownikow** (1) prépare l'un par hydrogénation au sodium de l'acide métatoluique, $E_{b_{760}} = 245^{\circ}$; $d_0 = 1,018$; amide $F = 155^{\circ}$ - 156° ; l'autre résulte, de la carbonatation du 3 méthyliodocyclohexane — **Zelinsky** (2) — $E_{b_{14}} = 134^{\circ}$, de l'hydrogénation au platine colloïdal de l'acide métatoluique, ou encore de la carbonatation du 3 méthyliodocyclohexane résultant de l'action de l'acide iodhydrique à l'ébullition sur les 2 alcools *cis* et *trans* — **Skita** (3) — $E_{b_{20}} = 138^{\circ}$; amide $F = 158^{\circ}$.

(1) **Markownikow**. Journ. f. prat. Chem. t. 49, 1894, p. 71.

(2) **Zelinsky**. Berichte, t. 35, 1902, p. 2689.

(3) **Skita**. Annalen. t. 431, 1923, p. 28.

Action de l'oxygène sur les magnésiens des 3. méthylchloro-cyclohexanes.

1°) *Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le 3 méthylcyclohexanol trans.*

L'action de l'oxygène sur le magnésien de ce dérivé chloré nous conduit à l'alcool correspondant avec un rendement d'environ 70 %.

Phényluréthane. On arrive à séparer par cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu deux sortes de cristaux : en tête et en assez faible quantité de beaux prismes, $F = 92^{\circ}\text{--}93^{\circ}$, alors que toutes les autres fractions fondent à 90° .

2°) *Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action du pentachlorure de phosphore sur le 3 méthylcyclohexanol trans.*

La *phényluréthane* de l'alcool obtenu ici cristallise en beaux prismes qui fondent invariablement à 93° .

Nous sommes donc en présence des deux 3 méthylcyclohexanols dont la *phényluréthane* pour le *cis* a été obtenue par **Knoevenagel** et **Tübben** (1) et **Skita** (2); elle fond à 91° puis à 88° après purification de l'alcool par formation du paranitrobenzoate, **Skita** et **Faust** (3); la *phényluréthane* du *trans*, préparée par **Sabatier** (4) et **Skita** (2), présente au contraire un point de fusion de $96^{\circ}\text{--}97^{\circ}$, qui a pu être abaissé à 93° par **Skita** et **Faust** (5) après purification de l'alcool par cristallisation du paranitrobenzoate.

* * *

-
- (1) **Knoevenagel** et **Tübben**. *Annalen*. t. 431, 1923, p. 28.
(2) **Skita**. *Annalen*. t. 431, 1923, p. 3 et 4.
(3) **Skita** et **Faust**. *Berichte*. t. 64, 1931, p. 2878.
(4) **Sabatier**. *C. R.* t. 140, 1905, p. 351.
(5) **Skita** et **Faust**. *Berichte*, t. 64, 1931, p. 2878.

Les deux dérivés décrits sont donc les deux formes différentes du 3 méthylchlorocyclohexane ; nous les désignerons par A et B.

Dans la série des expériences qui précèdent, nous avons constaté que l'acide chlorhydrique, réagissant sur le 3 méthylcyclohexanol *trans*, donne en plus d'une certaine quantité de méthyl Δ_3 cyclohexène, évaluée à 30 % environ, surtout l'isomère chloré A, auquel correspondent un acide 3 méthylcyclohexane carbonique *cis* (anilide $F = 102^0-103^0$) et un alcool, le 3 méthylcyclohexanol *cis* (phényluréthane $F = 90^0$), souillé d'un peu d'isomère B (5 à 10 %) ; cette seconde forme est obtenue, à peu près pure, en faisant agir le pentachlorure de phosphore sur le 3 méthylcyclohexanol *trans* ; il en dérive l'acide *trans* (anilide $F = 110^0-111^0$) et l'alcool *trans* (phényluréthane $F = 93^0$).

Voici les propriétés comparées de ces deux 3 méthylchlorocyclohexanes isomères :

	Eb ₁₀	d ₂₃	n ₂₃ ^D	Acide (anilide)	Alcool phényluréthane
isomère A	40°	0,966	1,4562	(<i>cis</i>) $F = 102^0-103^0$	(<i>cis</i>) $F = 90^0$
isomère B	39°	0,970	1,4583	(<i>trans</i>) $F = 110^0-111^0$	(<i>trans</i>) $F = 93^0$

II) DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

DU 3 MÉTHYLCYCLOHEXANOL D *TRANS* ET *CIS*.

A.— DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DU 3. MÉTHYLCYCLOHEXANOL D *TRANS*.

3. Méthylcyclohexanol d *trans* (1).

Le produit de départ nous est fourni par la pulégone (1 méthyl 4 isopropylidène cyclohexanone 3 *d*) $Eb_{760} = 221^{\circ}-223^{\circ}$ (2) à laquelle on arrache son groupement isopropylidène ; on obtient ainsi la 3 méthylcyclohexanone *d*, que l'on hydrogène ensuite au sodium. Pour cela on fait agir sur des fractions de 50 grammes de pulégone une solution chaude de 50 grammes d'acide sulfurique dans 10 grammes d'eau. On agite 45 secondes ce mélange qui brunit aussitôt et on arrête l'attaque par addition de 200 cc d'eau (3).

La 3 méthylcyclohexanone *d* ainsi obtenue est entraînée à la vapeur d'eau et séparée par décantation ; l'extraction à l'éther de la solution aqueuse donne un résidu que l'on réunit à la portion précédente. On fractionne ensuite sous la pression atmosphérique à l'aide d'une colonne à billes de 0 m. 60.

Après élimination d'une tête contenant de l'acétone, on voit la température s'élever à 169° , et l'on isole la 3 méthylcyclohexanone *d* absolument pure, présentant les caractéristiques suivantes : $Eb_{760} = 169^{\circ}$; $d_4^{17} = 0,869$; $[\alpha]_{589} = +13^{\circ},80$, déjà indiquées par **Zelinsky** (3), **Rupe** (4) et contrôlées par **Godchot** et **Cauquil** (5).

(1) Nos produits dérivant de la pulégone qui est la 1 méthyl 4 isopropylidène cyclohexanone 3 droite, nous leur conserverons dans la nomenclature la forme droite, bien que plusieurs présentent un $[\alpha]$ négatif.

(2) **Wallach**. Berichte. t. 28, 1895, p. 1965.

(3) **Zelinsky**. Berichte. t. 30, 1897, p. 1532.

(4) **Rupe**. Annalen. t. 436, 1924, p. 202.

(5) **Godchot** et **Cauquil**. C. R. t. 198, 1934, p. 663.

Nous avons ainsi préparé 1500 grammes de cétone active, dont 1200 ont été hydrogénés au sodium.

A cet effet on place dans un ballon surmonté d'un réfrigérant 200 grammes de carbonate acide de sodium, 700^{cc} d'eau et 50 grammes de 3 méthylcyclohexanone *d* en solution dans 600^{cc} d'éther ; les 70 grammes de sodium nécessaires à l'hydrogénation sont ajoutés par petites portions.

A la fin de l'opération on décante la couche éthérée et extrait la solution aqueuse ; après avoir séché sur sulfate de sodium et éliminé par distillation le solvant, on obtient un résidu constitué par l'alcool *trans* à peu près pur, et une pinacone (1), qui ne tarde pas à cristalliser en fines aiguilles dans ce milieu, $F = 93^{\circ}\text{--}94^{\circ}$.

Le résultat de ces hydrogénations est d'abord rectifié dans deux ballons jumelés ; afin d'isoler un produit absolument pur, le cœur obtenu lors du fractionnement précédent est soumis sous un vide partiel à une nouvelle distillation effectuée à l'aide d'une colonne à spirale de 1^m20 de hauteur, munie d'un dispositif de chauffage électrique et surmontée d'un rétrogradateur et d'une colonne de Berthelot de 0^m 40. On fractionne le plus possible et prend le pouvoir rotatoire de chaque portion.

En tête passe un mélange de cétone non hydrogénée et d'alcool.

Ensuite vers $71^{\circ}\text{--}72^{\circ}$ sous 10 millimètres, distille un produit à pouvoir rotatoire constant, qui n'est autre que le 3 méthylcyclohexanol *d trans* à l'état de pureté. On obtient ainsi 1000 grammes de cet alcool pur.

Le 3 méthylcyclohexanol *d trans* avait déjà été obtenu par **Haller** (2) en 1905 ; il présente des propriétés identiques à celles signalées par **Gutt** (3) **Godchot** et **Cauquil** (4) :

$$E_{b_{10}} = 71^{\circ}\text{--}72^{\circ} ; d_4^{15} = 0,920 ; [\alpha]_D = -4^{\circ},08.$$

Kondakow et **Schindelmeyer** (1) avaient auparavant donné les caractéristiques suivantes : $E_{b_{764}} = 174^{\circ} ; d_{20} = 0,915 ; [\alpha]_D = -4^{\circ},76$.

(1) **Kondakow** et **Schindelmeyer**. Journ.f. prat. Chem. t. 61, 1906, p. 477.

(2) **Haller**. Bull. Soc. Chim. (3), t. 33, 1905, p. 699.

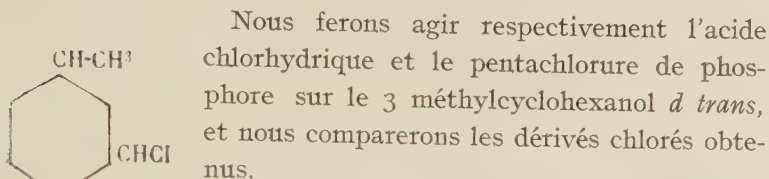
(3) **Gutt**. Berichte. t. 40, 1907, p. 2061.

(4) **Godchot** et **Cauquil**. Loc. cit.

Ce mode d'hydrogénation ne paraît donner que de l'alcool *trans* ; le *cis*, s'il s'en forme, n'est pas en quantité supérieure à 5%.

C'est sur ce 3 méthylcyclohexanol *d trans* pur, que nous allons, grâce à l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, du pentachlorure et pentabromure de phosphore, obtenir les différents dérivés halogénés.

1°) 3. MÉTHYLCHLOROCYCLOHEXANE D.



L'un d'eux a été préparé par **Markownikow** (1), en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'alcool actif : il se forme deux dérivés, dont l'un se décompose en distillant, vers 156°-159° et l'autre plus stable, bout à 160°-161°.

Plus tard, ce même auteur (2), le prépare par action à 70° pendant 15 heures, de ce même acide sur l'alcool *d trans*. Il obtient un produit, $E_{b_{40}} = 63^{\circ}5 - 65^{\circ}$; $d_{20} = 0,966$, qui, avant la distillation, ne dévie pas la lumière polarisée, alors qu'après fractionnement $\alpha_D = + 24^{\circ}$ ($l = 0,5dm$) ; mais cette rotation est due au carbure éthénique qui se forme par perte des éléments de l'acide chlorhydrique au cours de la distillation ; en effet, par action de la potasse sur ce mélange, les 3/4 du produit passent à l'état de méthylcyclohexène $E_{b_{78}} = 103^{\circ}$, et le dérivé chloré qui reste bout à 160°-162°.

L'autre isomère a été isolé par **Gutt** (3), en faisant agir le pen-

(1) **Markownikow**. Journ. Soc. Phys. Chim. R. t. 32, 1900, p. 305.

(2) **Markownikow**. Annalen. t. 321, 1905, p. 137 et 138.

(3) **Gutt**. Berichte. t. 40, 1907, p. 2061. 3335

tachlorure de phosphore sur l'alcool actif *trans* ; il donne comme constantes : $Eb_{100} = 92^{\circ}-92^{\circ},5$; $d_4^{20} = 0,973$; $\alpha_D = -0^{\circ},58$ ($l = 1 \text{ dm}$) ; $n_{21}^D = 1,4570$.

1°) Action de l'acide chlorhydrique.

Le mélange de 300 grs de 3 méthylcyclohexanol *d trans* et de 900 grs d'acide chlorhydrique pur, disposé dans quatre ballons, est chauffé trois heures à l'ébullition sous réfrigérant.

Après les extractions habituelles le résidu obtenu est distillé sous un vide partiel, à l'aide d'une colonne à spirale de 0^m45 de hauteur. On sépare ainsi le carbure, le dérivé chloré et l'alcool qui n'a pas réagi.

Le carbure recueilli est purifié sous la pression ordinaire ; il présente les caractéristiques suivantes : $Eb_{750} = 103^{\circ}$; $[x]_D^{15} = +100^{\circ},5$; $d_{15} = 0,804$, et se rapproche beaucoup de celui obtenu par Markownikow (1), Zelinsky (2), Zelikow (3) et préparé par Godchot, Mousseron et Granger (4) qui lui attribuent les propriétés suivantes : $Eb_{743} = 102^{\circ},5$; $d_{14} = 0,805$; $[x]_{579} = +106^{\circ},19$, et le décrivent comme étant du méthyl Δ_3 cyclohexène droit. D'ailleurs le carbure, résultant d'une opération identique sur l'alcool 1-3 racémique, nous a conduit par oxydation permanganique à l'acide β méthyladipique.

Le dérivé chloré est ensuite redistillé sous le vide, au moyen de la colonne à spirale de 1^m20 surmontée de son rétrograda-

(1) Markownikow. Annalen. t. 336, 1904, p. 314.

(2) Zelinsky. Berichte. t. 35, 1902, p. 2488.

(3) Zelikow. Berichte. t. 37, 1904, p. 1377.

(4) Godchot, Mousseron et Granger. C. R., t. 198, 1934, p. 481.

teur ; on scinde ce produit en une douzaine de fractions, et l'on suit les variations du pouvoir rotatoire :

Fractions	Eb ₁₀	α_{546} (l = 2 dms)
1	37°	+ 7°,80
2	38°	+ 4°,15
3	38°-39°	+ 1°,08
4	39°	+ 0°,60
5	39°-40°	— 1°,24
6	40°	— 1°,66
7	40°	— 1°,65
8	40°	— 1°,63
9	40°-41°	— 1°,60
10	41°	— 1°,56
11	42°	— 1°,68

En tête le pouvoir rotatoire est rendu positif par des traces de carbure. Les portions 6-7-8 et 9, par contre, présentent une rotation presque identique et correspondent au dérivé chloré pur. En queue de distillation, on retrouve des traces d'alcool *d trans*.

Les constantes de ce 3 méthylchlorocyclohexane *d A*, ont été prises sur la fraction 6, qui présente la plus forte déviation : Eb₁₀ = 40° ; d₂₃ = 0,963 ; n₂₃^D = 1,4561 ; n_D-n_C = 0,0038 ; n_F-n_D = 0,0041.

$$[\alpha]_{579}^{18} = -0°,77 ; [\alpha]_{546}^{18} = -0°,86 ; [\alpha]_{436}^{18} = -1°,16.$$

$$\frac{[\alpha]_{546}}{[\alpha]_{579}} = 1,12 ; \quad \frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{546}} = 1,35$$

$$\text{R.M., calculée} = 37,19 ; \quad \text{R.M. trouvée} = 37,40$$

2^o) Action du pentachlorure de phosphore.

120 grs de 3 méthylcyclohexanol *d trans* en solution benzénique sont traités par le pentachlorure à froid.

Le résidu, obtenu par distillation du benzène sous le vide, est fractionné à l'aide d'une colonne à spirale de 0^m40 de hauteur. Une tête peu importante est rejetée et les fractions suivantes sont examinées au polarimètre ; elles présentent toutes une déviation identique : $\alpha_{579} = -0^{\circ},22$ ($l = 0,5\text{dm}$). En queue la température s'élève et il distille des produits polychlorés.

L'action du pentachlorure semble donc ne donner que du 3 méthylchlorocyclohexane *d B*, présentant les propriétés suivantes : $E_{b_{10}} = 39^{\circ}$; $d_{23} = 0,968$; $n_{23}^D = 1,457$; $n_D - n_C = 0,0037$; $n_F - n_D = 0,0040$. $[\alpha]_{579}^{18} = -0^{\circ},45$.

Ces constantes diffèrent très peu de celles données par Gutt (1) qui l'a préparé de la même manière : $E_{b_{100}} = 92^{\circ}-92^{\circ}5$; $\alpha_D = -0^{\circ}58'$ ($l = 1\text{dm}$) ; $d_4^{20} = 0,973$; $n_{21}^D = 1,457$.

R.M. calculée = ; 37,19 ; R. M. trouvée = 37,05.

* * *

En résumé l'acide chlorhydrique nous donne du 3 méthylchlorocyclohexane *d A*, souillé d'un peu d'isomère B, comme nous l'avons constaté lors de l'oxydation des magnésiens du même dérivé racémique ; mais ici sa présence n'est pas décelable par les pouvoirs rotatoires : le carbure par suite de sa déviation dextrogyre ne nous permet pas de considérer les portions de tête légèrement négatives, comme étant de l'isomère B.

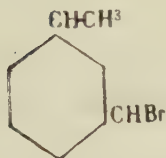
Cet isomère est obtenu presque à l'état pur dans l'action du pentachlorure.

Les propriétés de ces composés sont presque identiques ; leurs pouvoirs rotatoires sont assez faibles et très rapprochés.

	$E_{b_{10}}$	d_{23}	n_{23}^D	$[\alpha]_{579}^{18}$
Isomère A	40 ^o	0,963	1,4561	— 0 ^o , 77
Isomère B	39 ^o	0,968	1,4570	— 0 ^o , 45

(1) Gutt. Berichte. t. 40, 1907, p. 2061.

2^o) 3. MÉTHYLBROMOCYCLOHEXANE D.



Ce dérivé a été obtenu dans les séries racémique et active par plusieurs auteurs :

Knœvenagel (1) le prépare dans la série *d* + *l* en traitant à 100° le 3 méthylcyclohexanol par l'acide bromhydrique. Le produit obtenu bout à 70°-71° sous 10 millimètres et présente une densité $d_4^{15} = 1,254$.

Markownikow (2) fait agir à froid l'acide bromhydrique gazeux sur le méthyl Δ_3 cyclohexène ou sur le 3 méthylcyclohexanol ; ce dernier procédé lui fournit un mélange de 2 dérivés dont le plus stable présente les caractéristiques suivantes : $Eb_{758} = 181^\circ$; $d_{15} = 1,268$.

Grignard (3) par action de l'acide bromhydrique à chaud sur le 3 méthylcyclohexanol obtient un dérivé bromé $Eb_{20} = 71^\circ$.

Dans la série active, **Kondakow** et **Schindelmeiser** (4) soumettent le 3 méthylcyclohexanol *d* à l'action de ce même acide ; il en résulte un produit auquel ils attribuent les propriétés : $Eb_{11} = 60^\circ$; $d_{20} = 1,263$; $[\alpha]_D = + 1^\circ 23'$; $n_D = 1,4979$; alors que **Zelinsky** (5) donne pour ce même dérivé les constantes suivantes : $Eb_8 = 61^\circ,5-62^\circ$; $\alpha_D = + 5^\circ 45'$ ($l = 2dms$) et **Markownikow** (6) : $d_{15} = 1,267$; $[\alpha]_D^{20} = + 0^\circ 50'$.

On voit combien différent selon les auteurs les caractéristiques de ce dérivé bromé.

De plus tous l'ont préparé en faisant agir l'acide bromhydrique ou sur le 3 méthylcyclohexanol ou sur le méthyl Δ_3 cyclohexène ; il en résulte qu'ils n'ont obtenu qu'un mélange des deux isomères dont seul le 3 méthylbromocyclohexane A, parce qu'en grande quantité, pouvait être séparé ; le 3 méthylbromo-

(1) **Knœvenagel**. Annalen. t. 297, 1897, p. 154.

(2) **Markownikow**. Annalen. t. 341, 1905, p. 142.

(3) **Grignard**. Annales de chimie. (9), t. 2, 1919, p. 368.

(4) **Kondakow** et **Schindelmeiser** Journ. f. prat. Chem. t. 61, p. 417.

(5) **Zelinsky**. Berichte. t. 30, 1905, p. 1534.

(6) **Markownikow**. Annalen. t. 341. 1905. p. 145.

cyclohexane *d* B n'était donc pas connu ; nous l'avons isolé après réaction à froid du pentabromure sur l'alcool *d trans*.

1°) Action de l'acide bromhydrique.

On traite 60 grammes de 3 méthylcyclohexanol *d trans* par 150 grammes d'acide bromhydrique pur à l'ébullition pendant deux heures.

Le résidu d'extraction à l'éther nous donne du méthyl Δ_3 cyclohexène *d*, et le dérivé bromé qui passe à peu près à point fixe : $Eb_{10} = 59^\circ$.

La première portion qui doit contenir comme lors de l'action de l'acide chlorhydrique un peu d'isomère B est rejetée et les fractions suivantes caractérisées par un pouvoir rotatoire constant représentent le 3 méthylbromocyclohexane *d A* :

$Eb_{10} = 59^\circ$; $d_{23} = 1,252$; $n_{23}^D = 1,4847$; $n_D - n_C = 0,0023$; $n_F - n_D = 0,0088$.

$$[\alpha]_{579}^{18} = - 0^\circ,39 ; [\alpha]_{546}^{18} = - 0^\circ,50 ; \frac{[\alpha]_{546}}{[\alpha]_{579}} = 1,29.$$

R. M. calculée : 40,06 ; R. M. trouvée : 40,51

Cet isomère A est très stable, et, même après une longue exposition au soleil, ne brunit pas, n'émet pas de vapeurs d'acide bromhydrique et reste neutre. Son pouvoir rotatoire diffère beaucoup de celui que lui ont attribué Zelinsky $\alpha_D = + 5^\circ 45'$ ($l = 2$ dms), Markownikow $[\alpha]_D^{20} = + 0^\circ 50'$ et Kondakow et Schindelmeiser $[\alpha]_D = + 1^\circ 23'$. Ce dernier a d'ailleurs constaté que son produit était souillé de méthyl Δ_3 cyclohexène *d*, rendant le pouvoir rotatoire positif.

2°) Action du pentabromure de phosphore.

Le 3 méthylbromocyclohexane *d B* que nous allons décrire a été obtenu en faisant réagir le pentabromure de phosphore à froid sur 70 grammes de 3 méthylcyclohexanol *d trans*.

Comme il est très instable, nous n'avons pas pu le rectifier à l'aide d'une puissante colonne — deux essais successifs de

fractionnement nous ayant conduit à un produit complètement racémisé. — Nous avons dû nous contenter d'une distillation effectuée à l'aide d'une colonne de rectification réduite.

Le dérivé bromé ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes: $E_{b_{10}} = 58^{\circ}$; $d_{23} = 1,275$; $n_{23}^D = 1,4918$; $n_D - n_C = 0,0026$; $n_F - n_D = 0,0074$.

$$[\alpha]_{589}^{18} = + 5^{\circ},85; [\alpha]_{579}^{18} = + 6^{\circ},05; [\alpha]_{546}^{18} = + 6^{\circ},90$$

$$\frac{[\alpha]_{546}}{[\alpha]_{579}} = 1,14.$$

R. M. calculée = 40,06; R. M. trouvée = 40,29.

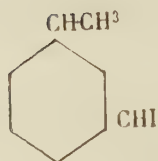
Cet isomère B, étant donné la facilité avec laquelle il se décompose ou se racémise, est difficile à obtenir; il a fallu prendre beaucoup de précautions, et surtout éviter les hautes températures au cours des distillations. Son pouvoir rotatoire est cependant identique à celui du dérivé bromé obtenu plus loin par action du pentabromure sur l'alcool *d cis*; nous pouvons donc penser qu'il n'a pas subi de racémisation.

Il est très différent de l'isomère A: à l'air il libère des vapeurs d'acide bromhydrique et présente rapidement de l'acidité; à l'abri même de la lumière il brunit fortement en quelques heures.

Enfin leurs propriétés physiques les séparent nettement:

	$E_{b_{10}}$	d_{23}	n_{23}^D	$[\alpha]_{579}^{18}$	$[\alpha]_{546}^{18}$	$\frac{[\alpha]_{546}}{[\alpha]_{579}}$
Isomère A.	59°	1,252	1,4867	— $0^{\circ},39$	— $0^{\circ},50$	1,29
Isomère B	58°	1,275	1,4918	+ $6^{\circ},05$	+ $6^{\circ},90$	1,14

3°) 3. MÉTHYLIODOCYCLOHEXANE.



Ce produit a déjà été obtenu par action de l'iodure de phosphore et de l'acide iodhydrique sur l'alcool racémique.

Wallach (1) fait réagir sur le 3 méthylcyclohexanol un mélange de phosphore et d'iode ; ce méthyliodocyclohexane bout à 100°-110° sous 30 m/m et brunit rapidement.

Knoevenagel (2) décrit un dérivé obtenu par action de l'acide iodhydrique : $E_{b_{10}} = 82^{\circ}-83^{\circ}$; $d_4^{15} = 1,551$; d'après Markownikow (3) il bout à 200°-205° sous 760 m/m.

Ce même auteur, en 1905, (4) traite le méthyl Δ_3 cyclohexène par l'acide iodhydrique ; il obtient deux iodures dont l'un est peu stable ; l'autre bout à 107° sous 40 m/m et présente une densité $d_{15} = 1,523$.

Enfin Skita (5), en 1923, traite les deux alcools *cis* et *trans* racémiques par l'acide iodhydrique ; sur les dérivés obtenus $E_{b_{20}} = 90^{\circ}$, il fait l'acide par carbonatation du magnésien et constate qu'ils conduisent au même acide.

Dans la série active Zelinsky (6) prépare le 3 méthyliodocyclohexane *d*, par action de l'acide iodhydrique ; il indique une rotation positive : $\alpha_D = + 1^{\circ}2'$ ($l = 0,25dm$).

Nous n'avons préparé que l'un des deux isomères en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'alcool actif, notre but étant d'obtenir l'acide actif pour le comparer à celui de Gutt (7).

Action de l'acide iodhydrique.

35 grammes de 3 méthylcyclohexanol *d trans* mélangés à 120 grammes d'acide iodhydrique à 65 % sont portés à l'ébul-

(1) Wallach. Annalen. t. 289, 1896, p. 343.

(2) Knoevenagel. Annalen. t. 297, 1897, p. 154.

(3) Markownikow. Journ. Soc. Phys. Chim. R., t. 32, 1900, p. 303.

(4) Markownikow. Annalen. t. 361, 1905, p. 147 et 148.

(5) Skita. Annalen. t. 431, 1923, p. 28.

(6) Zelinsky. Berichte, t. 30, 1897, p. 1534 ; t. 35, 1902, p. 2492.

(7) Gutt. Berichte, t. 40, 1907, p. 2061.

lition sous réfrigérant, pendant 2 heures. Après refroidissement la couche supérieure fortement colorée contenant le dérivé iodé est décantée et la partie inférieure extraite deux fois à l'éther.

On enlève l'iode libre par addition d'une solution de thio-sulfate de sodium ; le résidu d'évaporation du solvant est ensuite fractionné sous le vide à l'aide d'une colonne à spirale de 0^m15.

Le méthyl Δ_3 cyclohexène *d* est éliminé dans les têtes de distillation. Un liquide très dense un peu teinté en jaune passe ensuite à point fixe, $Eb_{10} = 72^\circ$; on fixe l'iode libre et redistille ; cette fois le dérivé iodé est absolument incolore ; il doit correspondre au 3 méthyliodocyclohexane *d A*, car l'isomère B, étant sans doute très instable, se décompose totalement pour donner le méthyl Δ_3 cyclohexène : (le dérivé bromé préparé par action du pentabromure, avait été très difficile à distiller, et se conservait très mal).

Nous avons pris les constantes de ce composé :

$$\begin{aligned} Eb_{10} &= 72^\circ ; d_{23} = 1,522 ; n_{23}^D = 1,5335. \\ [\alpha]_D^{15} &= + 1^\circ,04 ; [\alpha]_{579}^{15} = + 1^\circ,08 ; [\alpha]_{546}^{15} = + 1^\circ,21 ; \\ &[\alpha]_{546} \\ &\hline &[\alpha]_{579} = 1,12 ; \end{aligned}$$

R. M. calculée = 45,01 ; R. M. trouvée = 45,67

Ce dérivé iodé est assez stable et après redistillation ne présente aucune racémisation.

Ses propriétés se rapprochent de celles que lui attribuent **Markownikow** (1) : $Eb_{40} = 107^\circ$; $d_{15} = 1,523$, mais son pouvoir rotatoire est inférieur à celui de **Zelinsky** (2) ($[\alpha]_D = + 2^\circ,8$) ; peut-être cet auteur avait-il son produit légèrement souillé de traces de carbure.

C'est à partir de ce 3 méthyliodocyclohexane *d A* que nous allons préparer l'acide 3 méthylcyclohexane carbonique *d*, pour le comparer à celui qu'a obtenu **Gutt** (3) à partir du 3 méthyl-

(1) **Markownikow**. Loc. cit.

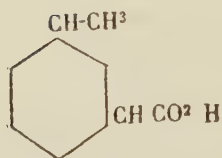
(2) **Zelinsky**. Berichte. t. 30, 1905, p. 1534.

(3) **Gutt**. Berichte. t. 40, 1907, p. 2061.

chlorocyclohexane *d* résultant de l'attaque du 3 méthylcyclohexanol *d* par le pentachlorure.

Dans un autre chapitre de notre travail, nous décrirons aussi son homologue inférieur actif, l'acide 3 méthylcyclopentane carbonique.

Acide 3. méthylcyclohexane carbonique d A.



Cet acide actif peut exister sous les deux formes *cis* et *trans* que nous désignons par A et B. C'est l'acide 3 méthylcyclohexane carbonique *d* B, qu'a sans doute préparé Gutt (2): il a carbonaté le magnésien fait sur le 3 méthylchlorocyclohexane *d*, auquel dans ce

travail nous avons attribué la forme B, car il provient de l'attaque de l'alcool par le pentachlorure. Cet auteur lui attribue les propriétés suivantes :

$Eb_{15} = 132^{\circ},5$; $d_{20} = 0,998$; $n_{20}^D = 1,4551$; $\alpha_D = + 1^{\circ},25$ ($l = 1dm$).

En faisant les mêmes opérations sur le 3 méthyliodocyclohexane *d*, auquel nous avons attribué la forme A puisqu'il résulte de l'attaque de l'alcool par l'acide iodhydrique, nous devons obtenir la forme A de l'acide, que nous comparerons à la précédente.

La carbonatation est effectuée vers -5° , sur le magnésien fait à partir de 45 grammes de dérivé iodé.

Après les purifications et extractions habituelles, on obtient un résidu qui distillé à l'aide d'une colonne de 0^m15 de hauteur représente l'acide à l'état de pureté ; cet acide est caractérisé par les constantes :

$Eb_{14} = 133^{\circ}$; $d_{23} = 1,001$; $n_{23}^D = 1,4559$.

$[\alpha]_{579}^{15} = - 1^{\circ},05$; $[\alpha]_{546}^{15} = - 1^{\circ},17$; $[\alpha]_{436}^{15} = - 2^{\circ},11$.

$$\frac{[\alpha]_{546}}{[\alpha]_{579}} = 1,11 ;$$

$$\frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{546}} = 1,80$$

R. M. calculée : 38,48 ; R. M. trouvée = 38,52.

L'acide de **Gutt** (1), qui est sans doute son stéréoisomère géométrique, présente un pouvoir rotatoire positif de + 1°,25 ; quant aux autres propriétés, elles sont sensiblement identiques :

Acide A : $E_{b_{14}} = 132^{\circ}$; $d_{23} = 1,001$; $n_{23}^D = 1,4559$; $[\alpha]_{579}^{15} = - 1^{\circ},05$.

Acide B : (**Gutt**) : $E_{b_{15}} = 132^{\circ},5$; $d_4^{20} = 0,998$; $n_{20}^D = 1,4551$; $[\alpha]_D = + 1^{\circ},25$.

B. — DÉRIVÉS BROMÉS DU 3. MÉTHYLCYCLO- HEXANOL D CIS.

3. Méthylcyclohexanol d cis.

Godchot et **Cauquil** (2) ont hydrogéné au platine, d'après le procédé de **Carothers** et **Adams**, la 3 méthylcyclohexanone active ; ils ont obtenu un mélange, en proportions sensiblement égales, de *cis* et de *trans*, qu'ils séparent par cristallisation fractionnée des paranitrobenzoates dans l'alcool méthylique. Il se dépose d'abord le composé *cis*, qui, après plusieurs redissolutions, est obtenu à l'état pur ; par saponification, ils libèrent ensuite l'alcool.

La forme *cis* de cet alcool, avait déjà été obtenue par **Gough**, **Hunter** et **Kenyon** (3), en chauffant le paratoluène sulfonate de l'alcool *trans*, en présence d'éthanol et d'acétate de potassium.

Godchot et **Cauquil** donnent les constantes suivantes :

$E_{b_{16}} = 67^{\circ}-68^{\circ}$; $d_{16} = 0,9274$; $n_{16}^D = 1,4590$; $n_{16} = 0,2652$;
 $[\alpha]_{589}^{16} = - 7^{\circ},29$; $[\alpha]_{759}^{16} = - 7^{\circ},83$; $[\alpha]_{546}^{16} = - 8^{\circ},76$;
 $[\alpha]_{436}^{16} = - 14^{\circ},20$.

phényluréthane F = 90° ; $[\alpha]_D = - 12^{\circ},43$ (dans l'alcool).
 paranitrobenzoate F = $78^{\circ}-79^{\circ}$; $[\alpha]_D = - 27^{\circ},15$ (dans l'alcool méthylique).

(1) **Gutt**. Berichte. t. 40, 1907, p. 2062.

(2) **Godchot** et **Cauquil**. C. R. t. 198, 1934, p. 664.

(3) **Gough**, **Hunter** et **Kenyon**. Journ. chem. Soc. t. 31, 1927, p. 2068.

Le phtalate acide est obtenu difficilement cristallisé (1).

Nous avons hydrogéné au platine en milieu acide 100 grs de cétone ; pour cela on place 2 grs de platine catalytique, 4 à 5^{cc} d'acide acétique et 15 grs de 3 méthylcyclohexanone *d*, dans un ballon tubulé, où l'on fait arriver un courant d'hydrogène, tout en agitant.

Le résultat des opérations précédentes est réuni, centrifugé pour éliminer le platine, lavé plusieurs fois à l'eau et avec une solution de carbonate acide de sodium ; le résultat de l'extraction à l'éther est distillé une première fois sous un vide partiel, pour éliminer en tête la cétone non hydrogénée.

Le résidu est fractionné sous pression réduite, au moyen d'une colonne à spirale de 1^m20 de hauteur, chauffée par une résistance, et surmontée d'un rétrogradateur de 40 cm.

On recueille le distillat par portions de 5 à 10^{cc}, et l'on suit le fractionnement par les points d'ébullition et surtout par le pouvoir rotatoire ; nous résumons ces résultats dans le tableau suivant :

Fractions	Eb ₁₀	α_D (l = 0,5 dm)
1	60°	+ 1° 15'
2	61°-62°	+ 0° 34'
3	67°	— 0° 56'
4	69°	— 3° 6'
5	69°-70°	— 3° 10'
6	70°	— 3° 8'
7	70°	— 3° 6'
8	71°	— 2° 42'

(1) Godchot et Cauquill. C. R. t. 198, 1934, p. 776.

Les premières fractions présentent un pouvoir rotatoire positif, car elles sont souillées de cétone non hydrogénée ; la 3^{me} portion est déjà négative et la 4^{me} est constituée par de l'alcool *d cis* à peu près pur, que l'on retrouve encore au cours des fractions suivantes ; à la fin on est en présence de l'alcool *d trans*, formé en moins grande quantité, environ 30 %. L'ensemble des fractions 4, 5, 6 et 7, est à nouveau rectifié avec la même colonne, et après rejet d'une petite tête, on obtient des portions présentant toutes les mêmes caractéristiques : $E_{b_{10}} = 70^{\circ}$; $[\alpha]_D = -7^{\circ},25$; $d_{25} = 0,925$.

Par distillation fractionnée, à l'aide de la colonne que nous avons décrite plus haut, on arrive donc à séparer assez facilement les deux isomères *cis* et *trans*, bien que leur point d'ébullition ne diffère que de quelques degrés.

Cette méthode semble plus rapide et plus facile que la cristallisation fractionnée des paranitrobenzoates ; le rendement doit aussi être supérieur : ici 100 grs de cétone nous ont conduit à 37 grs d'alcool *cis* pur.

Sur le 3 méthylcyclohexanol *d cis*, nous allons faire agir successivement l'acide bromhydrique et le pentabromure, et nous comparerons les dérivés bromés obtenus, à ceux préparés précédemment et provenant de l'isomère *trans*.

3. MÉTHYLBROMOCYCLOHEXANE D DÉRIVANT DE L'ALCOOL CIS.

Le 3 méthylcyclohexanol *d cis*, n'étant connu que depuis assez peu de temps, aucun de ses dérivés halogénés n'avait encore été préparé.

1^o) Action de l'acide bromhydrique.

Le mélange de 10 grs de 3 méthylcyclohexanol *d cis* et de 20 grs d'acide est chauffé 3 heures à l'ébullition.

Après décantation, extraction, distillation du solvant et éli-

mination du carbure actif, on isole 5 grs d'un dérivé bromé : $Eb_{10} = 59^0$; $d_{23} = 1,251$; $n_{23}^D = 1,4845$; $[\alpha]_{579}^{15} = -0^0,36$.

Ce produit est de plus très stable : après un séjour de 4 mois à la lumière, il ne présente aucune coloration.

Toutes ces propriétés nous permettent de l'homologuer avec le 3 méthylbromocyclohexane *d A*, résultant de l'action de l'acide bromhydrique sur le 3 méthylcyclohexanol *d trans* et que nous avons décrit précédemment.

2^o) Action du pentabromure de phosphore.

On fait agir à froid le pentabromure sur 25 grs de 3 méthylcyclohexanol *d cis*, dissous dans 200 cc de benzène. Après les purifications et extractions habituelles, on élimine le solvant sous le vide, afin d'éviter le plus possible la racémisation du dérivé bromé. Ce dernier est purifié par distillation avec une petite colonne de 0m15 ; les 15 grs de composé, ainsi obtenu, présentent les caractéristiques suivantes :

$Eb_{10} = 58^0$; $d_{23} = 1,274$; $n_{23}^D = 1,4917$; $[\alpha]_{579}^{15} = +6^0,03$.

Ce produit ne tarde pas à brunir et émet facilement des vapeurs d'acide bromhydrique. Toutes ses propriétés sont donc semblables à celles présentées par le 1 méthyl 3 bromocyclohexane *d B*, obtenu précédemment par action du pentabromure sur l'alcool *d trans*.

Afin de bien montrer que l'acide bromhydrique, agissant sur les alcools *d trans* et *cis*, conduit toujours au dérivé bromé A et que l'action du pentachlorure sur ces deux mêmes isomères ne donne que du dérivé B, les alcools correspondants sont préparés sur deux d'entre eux. Nous prenons pour cela le dérivé A, obtenu par action de l'acide bromhydrique sur l'alcool *d trans*, et celui que nous croyons présenter la forme B provenant de l'attaque de l'alcool *d cis* par le pentabromure. Nous caractérisons les alcools par les paranitrobenzoates, dont le point de fusion a été donné par Godchot et Cauquil (1).

(1) Godchot et Cauquil. C. R. t. 198, 1934, p. 664.

Action de l'oxygène sur les magnésiens des 3. méthylbromocyclohexanes.

1^o) *Alcool dérivant du 3 méthylbromocyclohexane d A (action de l'acide bromhydrique sur l'alcool d trans).*

L'oxydation du magnésien de ce dérivé bromé nous conduit à un alcool dont nous avons fait le paranitrobenzoate. Ce composé obtenu bien cristallisé fond après purification à point fixe : $F = 78^{\circ}$; il correspond donc à l'alcool *d cis*, pour lequel Godchot et Cauquil ont indiqué $F = 78^{\circ}$ - 79° .

2^o) *Alcool dérivant du 1 méthyl 3 bromocyclohexane d B (action du pentabromure sur l'alcool d cis).*

Le point de fusion du paranitrobenzoate étant ici de 45° , nous pouvons conclure que cette forme est bien l'isomère B, puisqu'elle conduit à l'alcool *d trans*.

* * *

Au cours de l'action des divers agents de bromation sur les 3 méthylcyclohexanols *d cis et trans*, il se produit donc un changement spatial : nous venons de constater en effet, que l'acide bromhydrique agissant sur le *cis* ou le *trans* donne toujours la forme A stable, à laquelle correspond par oxydation du magnésien un alcool *cis* ; le pentabromure au contraire donne surtout la forme B instable, à laquelle correspond un alcool *trans*.

Skita (1) avait d'ailleurs constaté ce fait : la carbonatation des 3 méthyliodocyclohexanes obtenus par action de l'acide iodhydrique, sur les 3 méthylcyclohexanols racémiques *cis et trans*, lui ayant donné un seul acide 3 méthylcyclohexane carbonique.

(1) Skita. Annalen. t. 431, 1923, p. 28.

§ 4. — DÉRIVÉS CHLORÉS

DU 4. MÉTHYLCYCLOHEXANOL TRANS.



Les dérivés de cet alcool ont été eux aussi l'objet de plusieurs travaux : **Sabatier** et **Mailhe** (1) ont préparé le 4 méthylchlorocyclohexane par action du pentachlorure de phosphore sur l'alcool correspondant ; il présente les propriétés suivantes : $E_{b_{760}} = 158^{\circ}$; $d_0 = 0,992$; l'indice indiqué dans une publication postérieure (2) est égal à : $n_{18}^D = 1,4583$.

Gutt (3) par la même voie a isolé d'abord du méthyl Δ_3 cyclohexène, $E_{b_{760}} = 102^{\circ},5 - 103^{\circ}$ et un dérivé chloré $E_{b_{100}} = 92^{\circ}-92^{\circ},5$; $E_{b_{760}} = 159^{\circ}$; $n_{18}^D = 1,458$; $d_4^{13} = 0,973$.

Enfin **Mailhe** et **Murat** (4) par fixation catalytique de l'acide chlorhydrique sur le 4 méthylcyclohexanol ont obtenu un produit bouillant à 157° , et identique à celui résultant d'une opération semblable sur le 3 méthylcyclohexanol ; l'oxydation de son magnésien les a conduits au 4 méthylcyclohexanol dont la phényluréthane fond à 125° .

L'action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition sur cet alcool n'avait donc pas été réalisée.

1^o) Action de l'acide chlorhydrique.

300 grammes d'acide chlorhydrique, réagissant trois heures à l'ébullition sur 120 grammes de 4 méthylcyclohexanol *trans*, donnent après élimination de 30 grammes de méthyl Δ_3 cyclo-

(1) **Sabatier** et **Mailhe**. C. R. t. 140, 1905, p. 840.

(2) **Sabatier** et **Mailhe**. Ann. Chim. Phys., (8), t. 10, 1907 p. 556.

(3) **Gutt**. Berichte. t. 40, 1907, p. 2061.

(4) **Mailhe** et **Murat**. Bull. Soc. Chim., (4), t. 9, 1911, p. 216.

hexène, $Eb_{755} = 103^{\circ}$, 60 grammes de 4 méthylchlorocyclohexane, passant à peu près en totalité à la même température : $Eb_{10} = 41^{\circ}$, et présentant les constantes suivantes :

$$d_{23} = 0,965 ; n_{23}^D = 1,456 ; \gamma_{23} = 135 \times 10^{-4} \text{ dynes/cm}^2.$$

R. M. calculée = 37,19 ; R. M. trouvée = 37,16.

2^o) Action du pentachlorure de phosphore.

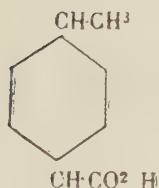
Le traitement au pentachlorure d'une quantité identique d'alcool nous fournit encore du carbure, en moins grande abondance, et 60 à 70 grammes de 4 méthylchlorocyclohexane. Il reste un résidu de 20 grammes environ composé de polychlorés.

Ce 4 méthylchlorocyclohexane passe absolument à point fixe : $Eb_{10} = 40^{\circ}$; $d_{23} = 0,967$; $n_{23}^D = 1,457$; $\gamma_{23} = 132 \times 10^{-4} \text{ dynes/cm}^2$.

Ces 4 méthylchlorocyclohexanes sont plus stables que leurs isomères 3, qui l'étaient beaucoup plus que les 2 ; la quantité de carbure formé est elle aussi moins importante, et la carbonatation de leur magnésien s'effectue avec un rendement plus élevé.

Action de l'anhydride carbonique sur les magnésiens des 4. méthylchlorocyclohexanes.

1^o) Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action de l'acide chlorhydrique.



L'acide, obtenu avec un rendement de 60 à 70 %, présente un point d'ébullition de 132° sous 12^{mm} ; par refroidissement il cristallise en partie ; on essore la fraction solide que l'on lave avec quelques gouttes de benzène et place sur plaque poreuse ; elle constitue environ

1/5 de l'acide total.

Anilide. — On fait les *anilides* sur les deux portions :
pour la partie solide $F = 108^{\circ}\text{--}109^{\circ}$
et pour la partie liquide $F = 149^{\circ}\text{--}150^{\circ}$, après avoir
éliminé dans les têtes des traces de la précédente.

2^o) *Méthylchlorocyclohexane* dérivant de l'action du *penta-*
chlorure.

L'acide, qui prend ici en masse au cours même de la distillation, passe à 130° sous 12^{mm} . Les cristaux très blancs laissent cependant suinter des traces d'acide liquide.

Anilide. — La plus grande partie est fusible à $108^{\circ}\text{--}109^{\circ}$ et dans les queues de cristallisation on retrouve un peu de $F = 149^{\circ}$ correspondant à l'autre isomère.

Les deux formes de cet acide 4 *méthylcyclohexane carbonique* étaient déjà connues : **Gutt** (1) décrit l'isomère cristallisé, $Eb_{16} = 135^{\circ}$, obtenu par carbonatation du magnésien fait sur le résultat de la chloration par le pentachlorure ; il présente d'ailleurs les mêmes propriétés que celui décrit antérieurement par **Einhorn** et **Willstätter** (2), et **Markownikow** (3) — (hydrogénation au sodium de l'acide paratoluique) — : $Eb_{760} = 242^{\circ}\text{--}243^{\circ}$; solide fondant à $110^{\circ}\text{--}111^{\circ}$ dont l'amide fond à $220^{\circ}\text{--}221^{\circ}$.

Skita (4) prépare les deux : le *cis* liquide, par hydrogénation au platine colloïdal de l'amide paratoluique : amide $F = 176^{\circ}\text{--}177^{\circ}$; le *trans* solide, par hydrogénation catalytique de l'acide paratoluique : amide $F = 220^{\circ}$, 5.

Des anilides que nous décrivons, la première $F = 149^{\circ}\text{--}150^{\circ}$ correspond donc à l'acide *cis*, et la seconde $F = 108^{\circ}\text{--}109^{\circ}$ au *trans*.

(1) **Gutt**. Berichte. t. 40, 1907, p. 2066.

(2) **Einhorn** et **Willstätter**. Annalen. t. 280, 1894, p. 156.

(3) **Markownikow**. Journ. Soc. Phys. Chim. R. t. 25, 1893, p. 646.

(4) **Skita**. Annalen. t. 431, 1923, p. 24.

Action de l'oxygène sur les magnésiens des 4. méthylchlorocyclohexanes.

1°) Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action de l'acide chlorhydrique.

L'oxydation de son magnésien nous conduit à un alcool identifié par le point de fusion de sa phényluréthane.

Phénylurétane. Les premiers dépôts de cristaux, dans l'alcool absolu, fondent à 118°-119° et correspondent à la phényluréthane du 4 méthylcyclohexanol *cis* (F = 118°-119°, **Skita** (1), **Skita** et **Faust**) (2).

Les queues de cristallisation reprises par l'alcool absolu fournissent de longues aiguilles fondant à 124°, point de fusion de la phényluréthane du 4 méthylcyclohexanol *trans* : (F = 124° ; **Gutt** (3), **Skita**, (1) **Skita** et **Faust**) (2).

2°) Méthylchlorocyclohexane dérivant de l'action du pentachlorure.

Phényluréthane. Un premier dépôt nous donne F = 120°, alors que les suivants fondent tous invariablement à 124°-125°.

L'alcool obtenu ici est le 4 méthylcyclohexanol *trans* presque pur, souillé seulement d'un peu de *cis* qui abaisse le point de fusion de la phényluréthane déposée en tête de cristallisation.

*
* *

L'attaque par l'acide chlorhydrique nous fournit les deux isomères A et B en proportions inégales : le 4 méthylchlorocyclohexane A se forme en quantité prépondérante et donne par carbonatation et oxydation l'acide et l'alcool *cis*.

Le pentachlorure n'engendre presque au contraire que du 4 méthylchlorocyclohexane B auquel correspondent un acide et un alcool *trans*.

(1) **Skita**. Loc. cit. p. 26.

(2) **Skita** et **Faust**. Berichte. t. 64, 1931, p. 2878.

(3) **Gutt**. Loc. cit. p. 2062.

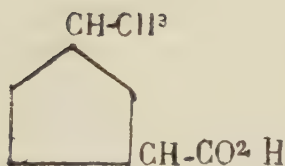
Ces deux isomères, dont le premier est un peu impur, possèdent des propriétés assez voisines :

	E _b ₁₀	d ₂₃	n ^D ₂₃	Acide (anilide)	Alcool (phényluréthane)
isomère A	41°	0,965	1,456	F = 149°-150°	F = 118°-119°
isomère B	40°	0,967	1,457	F = 108°-109°	F = 124°-125°

CHAPITRE II

ALDÉHYDE ET ACIDE 3. MÉTHYCYCLOPENTANE

CARBONIQUE ACTIFS



Il nous a paru intéressant d'étudier l'acide 1 - 3 de la série du méthylcyclopentane, pour le comparer à son homologue de cycle supérieur actif méthylcyclohexanique.

Plusieurs auteurs l'ont déjà décrit sous ses deux formes racémique et active : **Zelinsky** (1) le premier le prépare en carbonatant le magnésien fait sur le 3 méthyliodocyclopentane *actif* ($E_{b_{32}} = 78^{\circ}$) ; il présente les propriétés suivantes : $E_{b_{15}} = 115^{\circ} - 116^{\circ}$; $d_4^{22} = 1,006$; $[\alpha]_D = -5^{\circ},89$; $n_{22}^D = 1,4488$; amide F = $149^{\circ} - 150^{\circ}$.

Tiffeneau (2) obtient plus tard la forme racémique : pour identifier l'aldéhyde 3 méthylcyclopentanique résultant de l'action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine du méthyl Δ_3 cyclohexène, il l'oxyde et obtient un acide dont l'amide fond à 148° comme celle de **Zelinsky**.

(1) **Zelinsky**. Berichte. t. 35, 1902, p. 2690.

(2) **Tiffeneau**. C. R. t. 159, 1914, p. 773.

Enfin **Favorsky** et **Bajowsky** (1) traitent la 1 méthyl 4 chlorocyclohexanone 3 racémique cristallisée ($F = 55^{\circ}$ - 56° ; $Eb_{12} = 100^{\circ}$ - 102°) par la potasse en solution alcoolique; ils indiquent les propriétés de leur acide: $Eb_{71} = 220^{\circ}$ - 221° ; $Eb_{13} = 108^{\circ}$ - 111° ; $d_4^{\circ} = 1,029$; $d_4^{20} = 1,012$; $n_D = 1,4520$.

Dans ce travail l'acide 3 méthylcyclopentane carbonique *actif* est obtenu de deux façons différentes, soit en traitant la 1 méthyl 4 chlorocyclohexanone 3 *d* par la potasse d'après les indications de **Favorsky** et **Bajowsky** (1), soit en oxydant l'aldéhyde 3 méthylcyclopentanique active, *isolée pour la première fois par nous* (2) à partir de l'action du nitrite de sodium sur le 1 méthyl 3 aminocyclohexanol 4 *d* (3).

A. — Acide 3. Méthylcyclopentane carbonique actif dérivant de la 1. méthyl 4. chlorocyclohexanone 3. d.

1 Méthyl 4 chlorocyclohexanone 3 *d* (4). — La chloration de la 3 méthylcyclohexanone s'effectue selon la méthode de **Kötz** et **Steinhorst** (5) en faisant circuler un courant de chlore dans un mélange refroidi de 20 grs de cétone, 20 grs d'eau et 8,95 grs de carbonate de calcium, jusqu'à disparition de ce dernier; un seul atome de chlore se fixe ainsi en position 4 et conduit aux deux isomères *cis* et *trans*.

140 grammes de cétone ainsi traités ont fourni 110 grammes d'un mélange de deux chorocétones isomères passant entre 85° et 105° sous $17^m/m$. En fractionnant ce produit et examinant le pouvoir rotatoire de chaque portion, **Granger** (4) avait séparé deux des trois formes énoliques possibles, $Eb_{12} = 84^{\circ}$

(1) **Favorsky** et **Bajowsky**. Journ. Soc. Phys. Chim. R., t. 46, 1914, p. 1097-1102.

(2) **Godchot**, **Mousseron**, **Granger** et **Valette**. Communication Soc. Chim. Montpellier 1937.

(3) **Granger**. Thèse Sciences Montpellier, 1936, p. 117.

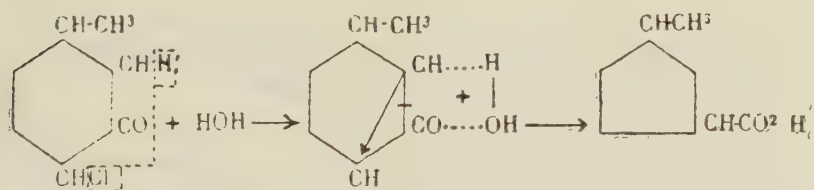
(4) **Granger**. Thèse Sciences Montpellier, 1936, p. 35.

(5) **Kötz** et **Steinhorst**. Annalen, t. 379, 1911, p. 1.

et $E_{b_{12}} = 98^{\circ}$, qui peu à peu se transformaient en un mélange des deux cétones, l'une liquide, l'autre solide, cette dernière déjà isolée par **Kötz** et **Steinhorst**.

Nous avons opéré sur le mélange de ces deux isomères géométriques, car l'obtention de la forme solide pure aurait nécessité une assez grande quantité de produit; de plus, il est impossible d'obtenir la forme liquide rigoureusement pure. Le point de fusion de l'anilide nous permettra d'ailleurs de voir assez facilement si nous nous trouvons en présence d'un mélange des deux acides correspondant aux deux isomères géométriques précédents.

Acide 3 méthylcyclopentane carbonique actif. — Selon les indications de **Favorsky** et **Bajowsky** (1) la 1 méthyl 4 chlorocyclohexanone 3 *d* est versée goutte à goutte par portions de 30 grammes dans une solution alcoolique saturée de potasse; il apparaît un précipité de chlorure de potassium insoluble dans l'alcool, en même temps que s'effectue la régression de cycle que nous pouvons représenter de la façon suivante :



On chauffe ensuite deux heures au bain-marie et entraîne les produits neutres à la vapeur d'eau, l'acide restant dans le résidu sous forme de sel de potassium. L'addition d'acide sulfurique dilué à 40 %, faite en présence de glace pilée, libère l'acide 3 méthylcyclopentane carbonique *actif*, qui, après une première distillation, se présente sous la forme d'un produit visqueux, caractérisé par une forte déviation à gauche : $\alpha_D (2 \text{ dms}) = - 37^{\circ}$.

(1) **Favorsky** et **Bajowsky**. Loc. cit.

Fractionné plus soigneusement à l'aide d'une colonne à spirale de 0 m 60 de hauteur, il présente un point d'ébullition constant et les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{14} &= 115^{\circ}; d_{23} = 1,014; n_{23}^D = 1,4529; n_D - n_C = 0,0037; \\ n_F - n_D &= 0,0032; \text{R. M. calculée} = 34,02; \text{R. M. trouvée} = 34,11. \\ [\alpha]_{589}^{18} &= -19^{\circ},9; [\alpha]_{579}^{18} = -20^{\circ},8; [\alpha]_{546}^{18} = -23^{\circ},5; \\ [\alpha]_{436}^{18} &= 41^{\circ},4; \quad \frac{[\alpha]_{546}}{[\alpha]_{579}} = 1,13; \quad \frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{546}} = 1,75. \end{aligned}$$

L'anilide après recristallisation dans l'éther de pétrole fond invariablement à 95° - 96° , montrant ainsi que les deux chlorocétones isomères *cis* et *trans* conduisent par la regression de **Favorsky** et **Bajowsky** à un seul acide 3 méthylcyclopentane carbonique, isomère sans doute de celui de **Zelinsky** : $[\alpha]_D = -5^{\circ},89$.

Cette anilide dissoute dans l'alcool absolu présente un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_{546}^{18} = -29^{\circ}$; ($p = 0,310$; $l = 0,5$; $v = 2^{\text{cc}},5$; $\alpha_{546} = -1^{\circ},80$).

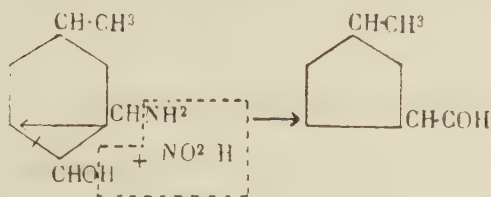
B. — Acide 3. méthylcyclopentane carbonique actif dérivant de l'aldéhyde 3 méthylcyclopentanique active.

Nous savons que l'aldéhyde 3 méthylcyclopentanique oxydée conduit à l'acide méthylcyclopentane carbonique correspondant (1). Il s'agit donc de préparer cette aldéhyde active jusqu'à présent inconnue.

Pour cela nous traitons à froid le 1 méthyl 3 aminocyclohexanol 4 par le nitrite de sodium : il se produit la régression de

(1) **Tiffeneau**. Loc. cit.

cycle suivante déjà étudiée par Godchot et Mousseron (1):



Mais alors que pour l'obtention de l'aldéhyde racémique, nous avons utilisé le mélange des deux isomères *a* et *b* préparés déjà par Kötze et Merkel (2), l'active dérive du 1 méthyl 3 aminocyclohexanol 4 *d* isomère *a*, isolé par Godchot et Mousseron (3).

1 Méthyl 3 aminocyclohexanol 4 racémique. L'action de l'ammoniac à l'autoclave pendant 3 heures vers 120°, sur le 1 méthyl 3-4 époxycyclohexane isomère *a* souillé d'isomère *b* nous donne cet aminoalcool, bouillant à 116°-117° sous 15 mm comme l'indiquent Kötze et Merkel (2).

1 Méthyl 3 aminocyclohexanol 4 *d* isomère *a*. 250 grammes de base racémique précédente, sont mélangés en proportions équimoléculaires à l'acide tartrique droit en solution dans l'alcool à 85°. Les premiers dépôts après recristallisations successives nous donnent environ 150 grammes de tartrate acide *d* de 1 méthyl 3 aminocyclohexanol 4 *d* isomère *a*, présentant les caractéristiques suivantes : $F = 124^{\circ}$ - 125° ; $[\alpha]_D = + 23^{\circ}$, 3 ; (subst. = 1 gr. 157 ; $V = 40^{\circ}$; $l = 5$; $n_D = + 3^{\circ}40'$; solvant : eau) identiques à celles indiquées par Godchot et Mousseron (3).

Les dépôts suivants présentent une rotation qui, baissant

(1) Godchot et Mousseron. C. R. t 198, 1934, p. 2000.

(2) Kötze et Merkel. Journ. f. prat. chem., (2), t. 113, 1926, p. 62.

(3) Godchot et Mousseron. C. R. t. 196, 1933, p. 621.

rapidement, finit par s'annuler et devient négative avec les queues de cristallisation ; on retrouve là des traces de l'amine *b* levogyre.

a) Aldéhyde 3 méthylcyclopentanique *d* + *l*.



Par mélange de 50 grammes de méthyl 3 aminocyclohexanol 4 *racémique* avec une quantité correspondante d'acide oxalique nous formons le sel acide en solution aqueuse, que nous diluons à 350^{cc}. C'est sur cette solution que va agir le nitrite de sodium.

Pour cela on dispose 50^{cc} de la dilution précédente, dans des erlènes surmontés d'un tube effilé que l'on maintient dans un mélange réfrigérant de glace et de sel.

Lorsque la température atteint — 10°, on verse 10^{cc} d'une solution refroidie de nitrite de sodium à 39 gr. 5 % ; le tout est alors maintenu 4 heures dans ce mélange réfrigérant en agitant de temps en temps. On perçoit une odeur très nette d'aldéhyde et aucun départ d'azote n'est constaté : il ne se forme donc pas de glycol.

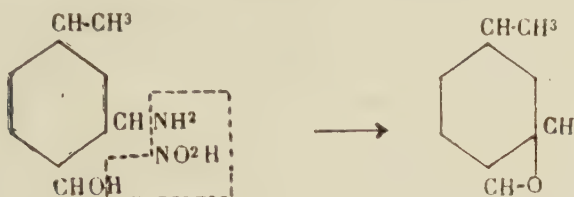
On ajoute alors de la soude jusqu'à alcalinité et l'aldéhyde formée est entraînée à la vapeur d'eau.

Semicarbazone. — L'aldéhyde est chauffée dans un petit ballon, 1/2 heure au bain-marie, en présence de semicarbazide libre préparée selon la méthode de Bouveault, d'alcool et de quelques gouttes d'acide acétique. On laisse au repos 12 heures et reprend alors par de l'eau. Le dépôt formé est essoré et dissous dans de l'alcool méthylique ; la semicarbazone ne tarde pas à cristalliser sous forme de paillettes fines et brillantes très solubles dans l'alcool méthylique chaud.

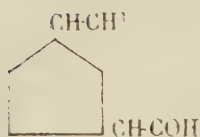
Tous les dépôts présentent un point de fusion invariable : F = 135°-136°.

Il ne se dépose donc qu'une seule semicarbazone. Une fois

l'aldéhyde fixée sous forme de semicarbazone, on perçoit une odeur très nette d'époxyde résultant de la réaction suivante par perte des éléments de l'ammoniac :



b) Aldéhyde 3 méthylcyclopentanique d.



Comme précédemment les 150 grammes de tartrate acide droit de méthyl 3 aminocyclohexanol 4 d provenant du dédoublement sont traités par le nitrite de sodium, en deux fois. Chaque opération donne 5 à 6 grammes d'aldéhyde d à purifier,

présentant les rotations suivantes :

1^{ère} opération : $\alpha_D = + 2^\circ 20'$ sous $\frac{1}{2}$ dm.

2^{me} opération : $\alpha_D = + 4^\circ 38'$ sous $\frac{1}{2}$ dm.

Ces différences sont dues à la plus ou moins grande quantité d'oxyde dextrogyre qui souille le produit ; on la purifie en faisant la semicarbazone.

Semicarbazone. — Elle est préparée comme pour l'aldéhyde racémique. Les quatre dépôts que nous obtenons présentent tous le même point de fusion et le même pouvoir rotatoire :

$$F = 131^\circ - 132^\circ ; [\alpha]_{579}^{18} = - 5^\circ, 30 ;$$

$$[\alpha]_{546}^{18} = - 6^\circ, 10 ; [\alpha]_{436}^{18} = - 10^\circ, 50 \text{ (en solution dans l'alcool à } 95^\circ)$$

$$(p = 0,500 ; v = 12 ; l = 2 ; \alpha_{579} = - 0^\circ, 44 ; \alpha_{546} = - 0^\circ, 51 ;$$

$$\alpha_{436} = - 0^\circ, 87.)$$

Cette semicarbazone se présente sous forme de paillettes brillantes très solubles dans l'alcool à chaud et recristallisant rapidement à froid. L'aldéhyde est libérée ensuite de cette semicarbazone par l'acide oxalique et entraînée à la vapeur d'eau ; la couche sur-

nageante est décantée et centrifugée pour éliminer toutes les gouttelettes d'eau qu'elle pourrait contenir ; on obtient ainsi un produit très limpide, que l'on distille, sous le vide, à l'aide d'une petite colonne de 0^m 15 de hauteur.

L'aldéhyde ainsi isolée présente les propriétés physiques suivantes : $E_{b_{760}} = 147^{\circ}$; $d_{23} = 0,906$; $n_{23}^D = 1,438$.

R.M. calculée : 31,65 ; R.M. trouvée : 32,4.

$[\alpha]_{579}^{15} = -12^{\circ},5$; $[\alpha]_{546}^{15} = -14^{\circ},8$; $[\alpha]_{436}^{15} = -28^{\circ},0$.

($l = 0,5$; $\alpha_{579} = -5^{\circ},70$; $\alpha_{546} = -6^{\circ},73$; $\alpha_{436} = -12^{\circ},75$)

$$\begin{array}{rcl} [\alpha]_{546} & & [\alpha]_{436} \\ \hline & = 1,18 ; & \hline [\alpha]_{579} & & [\alpha]_{546} \end{array}$$

Le rendement de cette préparation est médiocre ; nous n'avons obtenu ainsi que 5 grammes environ d'aldéhyde pure.

c) *Acide 3 méthylcyclopentane carbonique actif.*

L'oxydation des 5 grammes d'aldéhyde active s'effectue à l'aide de l'oxyde d'argent ammoniacal. Pour cela on dissout 7 grammes de nitrate d'argent dans 20^{cc} d'eau ; à cette solution on ajoute de la potasse jusqu'à cessation de précipité ; ce dernier est enfin redissous exactement par addition d'ammoniaque.

Dans cette solution chauffée vers 80° au bain-marie, on verse l'aldéhyde active par petites fractions jusqu'à léger excès. Après filtration on extrait à l'éther : la petite quantité d'aldéhyde non oxydée passe dans ce solvant alors que l'acide reste en solution sous forme de sel de potassium. Ce dernier est enfin libéré par addition d'acide sulfurique dilué.

On n'obtient ainsi que 2 grammes environ d'acide qu'il est impossible de purifier, étant donné sa faible quantité ; nous ne pouvons donc prendre toutes ses constantes physiques pour le comparer à celui que nous avons obtenu par la régression de Favorsky et Bajowsky. Cependant nous allons essayer de l'identifier grâce au point de fusion de son anilide.

Anilide. — On la prépare sur la totalité de l'acide.

On obtient des cristaux qui, purifiés par redissolution dans l'éther de pétrole, présentent un point de fusion invariable $F = 102^{\circ}\text{-}103^{\circ}$.

De plus son pouvoir rotatoire est inférieur à celui de l'anilide de l'acide précédent :

$$[\alpha]_{546} = -16^{\circ} (p = 0,150 ; l = 0,5 ; v = 2^{\text{cc}}, 5 ; \alpha_{546} = -0^{\circ},48).$$

* * *

Il semble donc que les deux regressions de cycle, que nous venons de décrire, conduisent aux deux acides stéréoisomères : le point de fusion de leurs anilides est nettement différent : $F = 95^{\circ}\text{-}96^{\circ}$ (régression de **Favorsky** et **Bajowsky**) ; $F = 102^{\circ}\text{-}103^{\circ}$ (régression de **Godchot** et **Mousseron**) et les pouvoirs rotatoires de ces mêmes anilides viennent confirmer cette constatation.

—————))((—————

CHAPITRE III

LES ORGANOMAGNÉSIENS AGENTS DE DÉSOXYDATION

Au cours de la carbonatation des méthylchlorocyclohexyl-magnésium (1), nous avons constaté un faible rendement en acide, surtout pour les 1 et 2 méthylchlorocyclohexanes ; des réactions secondaires donnent en effet naissance à des produits neutres qu'il nous a paru intéressant d'identifier.

Pour cela nous avons fait agir sur divers organomagnésiens :

- 1°) L'anhydride carbonique,
- 2°) Les sels halogénomagnésiens,
- 3°) Les acides,
- 4°) Les halogénures d'acides,
- 5°) Les esters,

et nous avons fractionné le mélange des composés obtenus, afin de les séparer à l'état de pureté et de les caractériser.

*
* *

I. — ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SUR LES ORGANOMAGNÉSIENS.

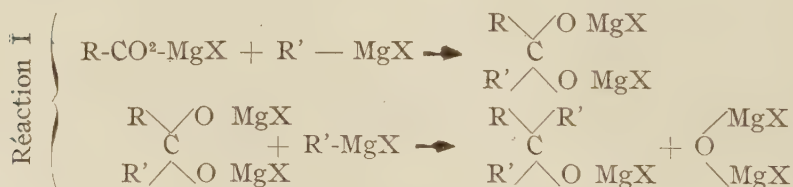
La synthèse des acides organiques, par fixation des éléments de l'anhydride carbonique sur les organomagnésiens, est due à

(1) Mousseron et Granger. C. R., t. 204, 1937, p. 986.

Grignard (1), qui la découvre en 1901 ; mais il note, à côté de l'acide, la présence de produits neutres résultant du doublement de la molécule effectué par l'intermédiaire du magnésium.

Un peu plus tard, au cours de la préparation de l'acide cyclohexane carbonique, **Bouveault** (2) constate un rendement ne dépassant pas 80 %. C'est que du cyclohexanol prend naissance au cours de cette carbonatation, qui serait, selon lui, dû à l'oxydation du magnésien par l'oxygène atmosphérique. Il entrevoit aussi la formation du cyclohexylcarbinol, mais ne l'affirme pas ; il est en effet très difficile de séparer ces deux alcools, étant donné la faible quantité obtenue ; de plus leurs phényluréthanes présentent le même point de fusion.

A son tour **Schroeter** (3) trouve, à côté de l'acide et de l'alcool primaire, un alcool tertiaire : en traitant le bromure de phénylmagnésium par l'anhydride carbonique, il parvient à isoler, parmi les composés neutres, du triphénylcarbinol ; cette réaction secondaire devient même prépondérante à 36°, à tel point qu'il n'obtient plus l'acide, mais l'alcool précédent souillé de diphénylcétone. **Grignard** (4) explique d'ailleurs la formation de ce composé : les organomagnésiens réagissent sur les sels halogénomagnésiens pour donner des alcools tertiaires, d'après le schéma suivant :



On obtient cependant une forte proportion d'acide, car cette réaction ne s'effectue que sur une faible quantité de $\text{R-CO}^2\text{MgX}$.

Il semble d'ailleurs que ces composés secondaires, se forment

(1) **Grignard**. Ann. Chim. Phys., t. 24, 1901, p. 433.

(2) **Bouveault**. Bull. Soc. Chim., (3), t. 29, 1903, p. 1051.

(3) **Schroeter**. Berichte. t. 36, 1903, p. 3005.
t. 40, 1904, p. 1584.

(4) **Grignard**. Bull. Soc. Chim., (3), t. 31, 1904, p. 751.

en quantité variable selon la nature de l'halogène: ainsi **Zelinsky** (1) obtient l'acide cyclohexane carbonique avec un rendement de 40 % à partir de l'iodocyclohexane, **Walh et Meyer** (2) de 66 % avec le bromocyclohexane, et **Bouveault** (3) de 80 % avec le chlorocyclohexane.

Gutt (4) observe des rendements variables et souvent très réduits en carbonatant les magnésiens des divers méthylchlorocyclohexanes. Nous avons pu au cours de ce travail constater ces mêmes variations, le 1 méthylchlorocyclohexane ne nous ayant donné qu'une faible quantité d'acide, alors qu'avec les 3 et 4 méthylchlorocyclohexanes le rendement devenait presque théorique.

Quelques autres réactions secondaires ont encore été signalées : **Meyer et Togel** (5) constatent la formation de triphénylméthane lors de la fixation de l'anhydride carbonique sur le bromocyclohexylmagnésium ; ce composé résulterait de la réduction du triphénylcarbinol par le magnésien.

Enfin **Gilman et St John** (6) à la suite de cette même carbonatation, ont retrouvé de l'acide paraphénylbenzoïque.

Au cours de la préparation des divers acides méthylcyclohexane carboniques nous avons déjà signalé la présence de *méthylcyclohexène*, *méthylcyclohexanol* et *méthylcyclohexylcarbinol*. Afin d'entrevoir le mécanisme de formation de ces composés, nous avons traité par l'anhydride carbonique une assez grande quantité de *bromure de cyclohexylmagnésium*. Ce dernier a été préparé à partir de 100 grs de bromocyclohexane, mis à réagir sur le magnésium en présence d'éther anhydre dans une atmosphère d'azote ; l'halogénomagnésien ainsi formé a été transvasé dans un ballon sec, où arrive lentement un courant d'anhy-

(1) **Zelinsky**. Berichte. t. 35, 1902, p. 2688.

(2) **Walh et Meyer**. Bull. Soc. Chim., (4), t. 3, 1903, p. 558.

(3) **Bouveault**. Bull. Soc. Chim., (3), t. 29, 1903, p. 1051.

(4) **Gutt**. Berichte. t. 40, 1907, p. 2066...

(5) **Meyer et Togel**. Annalen. t. 347, p. 53-92.

(6) **Gilman et St-John**. Ann. Chem. Soc., t. 52, 1930, p. 5017.

dride carbonique pur ; cette fixation étant exothermique, le tout est maintenu dans un mélange réfrigérant de glace et de sel.

Le produit s'épaissit peu à peu et devient pâteux ; on le décompose alors par addition d'eau glacée et d'acide chlorhydrique à 20 % ; les composés neutres et l'acide cyclohexane carbonique ainsi engendrés sont extraits à l'éther ; après évaporation des $\frac{2}{3}$ du solvant au bain-marie, on ajoute une solution de soude à 20 % ; le sel de sodium de l'acide, ainsi formé, passe dans la couche aqueuse, alors que les composés neutres que nous désirons identifier restent dissous dans l'éther.

Par distillation du résidu d'évaporation de cet éther à l'aide d'une colonne à spirale de 0^m60 de hauteur, nous séparons plusieurs portions qui vont à nouveau être purifiées à l'aide de ce même appareil. La fraction de tête ainsi rectifiée fixe le brome et présente une odeur caractéristique de carbure ; elle correspond à du *cyclohexène* $Eb_{760} = 83^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,811$.

Du *cyclohexanol* s'est formé en quantité prépondérante ; il est caractérisé par son point d'ébullition $Eb_{760} = 161^{\circ}$, sa densité $d_4^{20} = 0,963$ et sa phényluréthane qui fond à 83° . Ce cyclohexanol ne provient pas d'une oxydation directe du magnésien par l'oxygène atmosphérique ; en effet du bromure de cyclohexylmagnésium abandonné deux heures à l'air libre ne donne après destruction que très peu de cyclohexanol : moins de 1 %. Pour éviter cette faible oxydation nous avons opéré sous une atmosphère d'azote. Ce cyclohexanol provient donc de la réaction indiqué un peu plus loin.

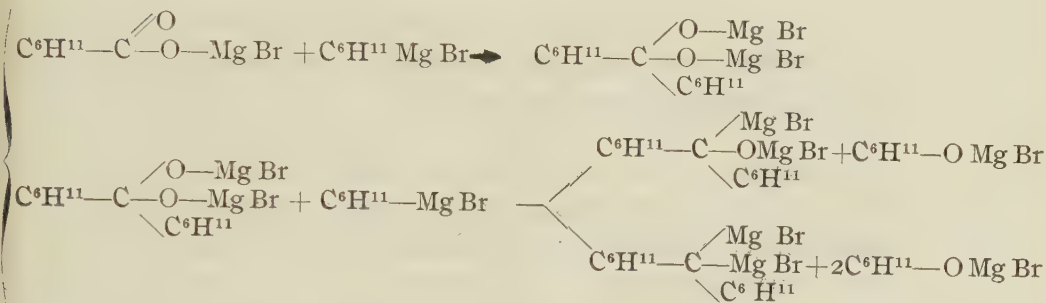
Le résidu restant après distillation du cyclohexanol est fractionné plusieurs fois à l'aide d'une colonne à spirale de 0^m 50 de hauteur ; on recueille ainsi une certaine quantité de *cyclohexylcarbinol*. Ce composé avait été soupçonné par **Bouveault** (1) lors d'une carbonatation identique ; mais n'ayant pu

(1) **Bouveault**. Bull. Soc. Chim. (3), t. 29, 1903, p. 1051.

prouver et expliquer facilement sa formation, il avait conclu que cette réaction n'engendrait que du cyclohexanol. Le produit isolé ici par nous est bien du cyclohexylcarbinol ; l'oxydation chromique fournissant un composé à odeur très nette d'aldéhyde, la fonction alcool est donc extranucléaire. Cet alcool présente les propriétés suivantes: $Eb_{784} = 181^{\circ}-182^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,928$ phényluréthane $F = 82^{\circ}$.

Enfin en queue de distillation on retrouve de faibles quantités de *dicyclohexylméthane*, $Eb_{780} = 251^{\circ}$, 5 et du *dicyclohexylcarbinol*, $Eb_{80} = 166^{\circ}$.

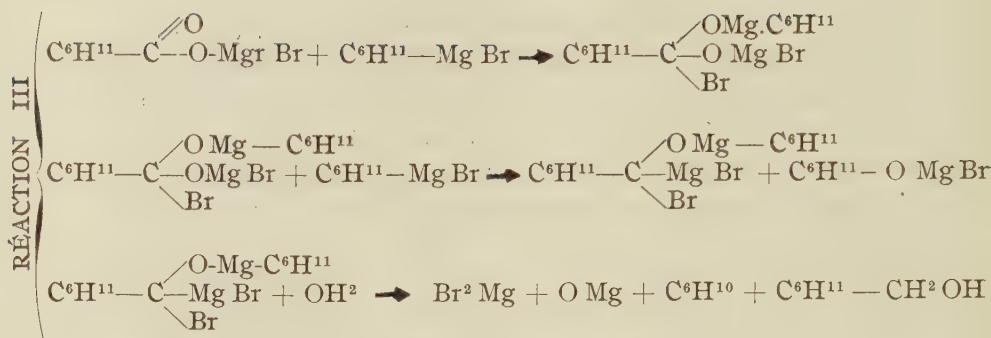
La formation de tels composés peut être schématisée par les réactions suivantes :



Ainsi peut s'expliquer la formation du *cyclohexanol*, du *dicyclohexylméthane* et du *dicyclohexylcarbinol*.

Pour entrevoir le mode de formation du *cyclohexène* et surtout du *cyclohexylcarbinol* il faut faire appel à un mécanisme de fixation nouveau du magnésien sur la double liaison $\text{C}=\text{O}$, analogue à celui que **Vanine** (1) a donné à propos de l'action des magnésiens sur les aldéhydes.

(1) **Vanine**. Journ. Soc. Phys. Chim. R., t. 47, 1915, p. 1094.



Ces deux groupes de réactions s'effectuent simultanément ; elles nous serviront dans les paragraphes suivants à expliquer le mode de formation des composés obtenus.

II. ACTION DES SELS HALOGÉNOMAGNÉSIENS, SUR LES ORGANOMAGNÉSIENS.

Cette action est comparable à celle de l'anhydride carbonique, que nous venons de décrire, mais ici le magnésien se trouvant en excès, la majeure partie du sel de magnésium disparaît à la suite de réactions secondaires, et la proportion en acide est ainsi réduite.

Ces expériences sont réalisées en saturant d'abord 1/3 de l'organomagnésien par l'anhydride carbonique, auquel on ajoute ensuite les 2/3 non carbonatés ; on opère dans un mélange réfrigérant car on observe un dégagement de chaleur appréciable pouvant provoquer l'ébullition de l'éther ; après 30 minutes de contact, la réaction étant terminée, on décompose par l'eau, et l'on identifie les produits qui ont pris naissance ; ils sont d'ailleurs identiques à ceux que nous avons décrits précédemment.

Ces expériences ont été effectuées sur les séries *alicyclique*, *aromatique* et *acyclique*, et ensuite en conjugant un composé de la série alicyclique ou aromatique à un autre de la série acyclique. Nous avons pu ainsi constater quelques différences, surtout dans le rendement.

1^o) *Série alicyclique.*

Nous avons fait agir 1/3 de chlorure de cyclohexylmagnésium carbonaté sur les deux autres tiers non carbonatés ; pour cela on verse ce dernier goutte à goutte, sur le premier contenu dans le ballon où il a subi la carbonatation.

Après décomposition des produits ainsi obtenus et distillation du résidu d'extraction à l'éther, on arrive à isoler les mêmes composés que précédemment ; le rendement en acide est ici évidemment assez réduit et ne dépasse pas 20 %.

2^o) *Série aromatique.*

On répète les mêmes opérations sur le chlorure de phénylmagnésium ; l'addition du produit non carbonaté se fait vers — 10°. La distillation du résidu d'extraction à l'éther nous permet de séparer de l'alcool benzylique : $E_{b_{760}} = 206^{\circ}$; oxydé par l'acide nitrique dilué il donne une aldéhyde dont la semicarbazone fond à 220°.

On isole ensuite du *triphénylcarbinol* qui fond à 159° et de la *diphénylcétone*. A côté de l'acide benzoïque $F = 121^{\circ}$ séparé des produits neutres, solubles dans l'éther, par formation de son sel de sodium soluble dans l'eau, nous trouvons une quantité assez importante de *phénol*, environ 15 % de l'ensemble total, $E_{b_{760}} = 181^{\circ}$.

Dans une seconde manipulation identique, nous avons effectué le mélange vers 36° ; nous avons constaté lors de l'identification des produits engendrés l'absence d'acide, celui-ci se transformant en *triphénylcarbinol* (Réaction I) ; par contre les proportions de phénol et d'alcool benzylique n'ont pas varié.

Le phénol qui prend ici naissance en assez forte quantité ne provient pas d'une oxydation directe du magnésien par l'oxygène atmosphérique : une portion de ce même chlorure de phénylmagnésium, abandonné deux heures à l'air libre, donne après destruction moins de 1 % de phénol ; il prend donc nais-

sance selon le même mécanisme que nous avons décrit pour le cyclohexanol (Réaction II).

3°) *Série acyclique.*

Le composé que nous avons utilisé ici est le bromure de propylmagnésium ; l'expérience a porté sur 100 grs environ de bromure de propyle, sur lequel on a fixé le magnésium : 1/3 de ce dernier carbonaté a été additionné des autres deux tiers conservés à l'abri de l'air. La réaction est ici plus exothermique que pour les cas précédents, au point qu'elle provoque l'ébullition de l'éther.

Dans le fractionnement des composés obtenus après destruction du magnésien, nous n'avons pas retrouvé le *propène* qui a dû se former comme le cyclohexène : il s'est volatilisé dès sa formation. En tête de la distillation nous avons recueilli du *cyclohexane* résultant du doublement du bromure de propyle, sous l'influence du magnésium ; ensuite a distillé du *propanol* 1 $E_{b_{760}} = 97^{\circ}$; et du *butanol* 1, $E_{b_{760}} = 117^{\circ}$, provenant des réactions II et III. Nous avons pu identifier encore de l'*heptanol* 4 $E_{b_{760}} = 154^{\circ}$ qui a pris naissance au cours de la réaction II et du *propyl* 4 *heptanol* 4, $E_{b_{760}} = 210^{\circ}$, qui découle du schéma I.

Quant à l'*acide butanoïque* qui a pris naissance, il se forme dans les proportions de 70 % du sel de magnésium utilisé dans l'expérience ; les autres 30 % nous ont donné du *propanol* et de l'*heptanol* 4 selon le mécanisme de la réaction II.

4°) *Série alicyclique + série acylique.*

Ces réactions ont encore lieu lorsque les radicaux correspondant au sel de l'acide et au magnésien sont différents.

a) *Sel d'acide de la série alicyclique.* — Nous avons carbonaté environ 60 grammes de bromure de cyclohexylmagnésium sur lequel nous avons versé goutte à goutte 95 grammes de bromure de propylmagnésium. Après destruction de ce magnésien nous

avons identifié les produits formés : environ 80 % du sel d'acide mis en jeu est resté sous forme d'acide et nous a donné de l'*acide cyclohexane carbonique*. Quant aux autres 20 %, ils ont fourni du *cyclohexylcarbinol* ; le bromure de propylmagnésium a donné du *propène* qui s'est dégagé dès sa formation et du *propanol* I $Eb_{760} = 97^{\circ}$. Il semble se former aussi de la *cyclohexylpropylcétone* que nous n'avons pas pu bien caractériser.

b) *Sel d'acide de la série acyclique.* — Sur 75 grammes de bromure de propylmagnésium carbonaté, nous avons fait agir 210 grammes de bromure de cyclohexylmagnésium. L'addition se fait toujours lentement et dans un mélange réfrigérant pour éviter une trop forte élévation de température. La destruction de ce magnésien nous donne un mélange de produits dont on sépare du *cyclohexène* $Eb_{760} = 83^{\circ}$, du *butanol* I $Eb_{760} = 117^{\circ}$, du *cyclohexanol* $Eb_{760} = 161^{\circ}$ et enfin de l'*acide butanoïque* dans les proportions de 50 % du sel de magnésium mis en jeu ; il semble aussi qu'il y ait des traces de *cyclohexylpropylcarbinol*, mais étant donné la faible quantité obtenue nous n'avons pas pu bien l'identifier.

Une expérience parallèle faite sur le bromure de butylmagnésium carbonaté et le bromure de cyclohexylmagnésium, nous a conduit à du *cyclohexène* $Eb_{760} = 83^{\circ}$, du *cyclohexanol* $Eb_{760} = 161^{\circ}$ et du *pentanol* I $Eb_{760} = 137^{\circ}$; ce dernier a été mis évidence et caractérisé par formation de nitrite d'amylo ; en fin de distillation on a recueilli de l'*acide pentanoïque* dans des proportions sensiblement égales à 60 % du magnésien carbonaté entrant en réaction. Un produit passant entre 85° et 95° sous 10^{mm} semble être du *butylcyclohexylcarbinol*.

5^o) Série aromatique + série acyclique.

Sur 90 grammes de bromure de benzylmagnésium carbonatés nous avons versé 145 grammes de bromure de propylmagnésium. L'acide benzoïque se forme ici avec un rendement égal à 85 % du sel de magnésium introduit dans l'expérience.

Dans les produits neutres on retrouve du *propanol* I, $E_{b_{760}} = 97^{\circ}$, du *cyclohexène*, $E_{b_{760}} = 83^{\circ}$ et de l'*alcool benzylique*, $E_{b_{760}} = 206^{\circ}$; par oxydation à l'aide d'acide nitrique dilué, ce dernier nous a donné une aldéhyde dont la semicarbozone fond à 220° .

En résumé la réaction III est absolument générale. Elle est cependant plus importante quand R est acyclique ou aromatique et ne paraît pas être influencée par la nature du radical R'.

Quant à la réaction II elle se produit surtout lorsque R' est alicyclique.

III. ACTION DES ACIDES SUR LES ORGANOMAGNÉSIENS.

L'acide versé sur le magnésien se transforme d'abord en sel halogénomagnésien en libérant un carbure, d'après la réaction :



Le sel formé ainsi réagit ensuite sur l'excès de magnésien pour donner des composés identiques à ceux que nous venons d'étudier.

Pour réaliser ces expériences, nous avons utilisé la valeur de trois molécules de *bromure de cyclohexylmagnésium* en solution étherée ; sur cette solution placée dans un ballon maintenu dans un mélange réfrigérant, nous avons fait tomber goutte à goutte 128 grammes, soit une molécule, d'*acide cyclohexane carbonique* dissous dans l'éther. La réaction est très violente : à chaque goutte on perçoit un bruit analogue à celui produit par un fer rouge plongé dans l'eau.

Après réaction complète et destruction du magnésien, on isole d'une part 30 à 35 % de l'acide qui n'a pas réagi et d'autre part les produits neutres.

Ceux-ci par distillation nous donnent du *cyclohexane* $E_{b_{760}} = 81^{\circ}$, résultant du magnésien par perte des éléments Mg X qui se substituent à l'hydrogène de l'acide.

On isole ensuite, comme lors de l'action des sels halogénoma-

gnésiens, du *cyclohexène* $Eb_{760} = 83^{\circ}$, du *cyclohexanol* $Eb_{760} = 161^{\circ}$, *phenyluréthane* $I' = 82^{\circ}$, en assez grande quantité. Il se forme aussi un peu de *cyclohexylcarbinol*, $Eb_{760} = 182$, qui, oxydé par le bichromate, nous fournit une aldéhyde, dont la semicarbazone fond à 176° .

L'action des acides sur les organomagnésiens est donc très voisine de celle de l'anhydride carbonique et des sels halogénomagnésiens sur ces mêmes composés.

IV. ACTION DES HALOGÉNURES D'ACIDE SUR LES ORGANOMAGNÉSIENS.

Mailhe et Murat (1) ont déjà indiqué que les chlorures d'acide réagissent sur les organomagnésiens pour donner des cétones ; ils schématisent la réaction par la formule suivante :



Darzens et Rost (2) ont observé que le chlorure de l'acide cyclohexane carbonique obtenu par action du pentachlorure de phosphore sur cet acide donne un meilleur rendement en cétone, s'il agit sur un composé à chaîne ouverte saturée comme le bromure de propylmagnésium, que sur un dérivé cyclanique tel que le bromure de cyclohexylmagnésium.

Nous avons repris ces expériences afin d'essayer de mettre en lumière les réactions secondaires de réduction qui s'effectuent sous l'influence des magnésiens.

Pour cela nous avons fait agir d'abord le *chlorure* de l'acide cyclohexane carbonique sur le *bromure de cyclohexylmagnésium*. Trois molécules de ce dernier en solution étherée sont placées dans un ballon plongé dans un mélange réfrigérant ; on fait arriver alors goutte à goutte, par une ampoule à brome, la solution étherée contenant une molécule de chlorure d'acide. La réaction est très vive et s'effectue avec dégagement de chaleur. Après destruction du magnésien et extraction des produits

(1) **Mailhe et Murat**. Bull. Soc. Chim., (4), t. II, 1912.

(2) **Darzens et Rost**. C. R. t. 153, 1911, p. 773.

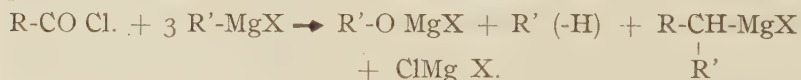
formés, on sépare par distillation une forte quantité de cétone : 60 à 70 % du chlorure d'acide mis en jeu s'est transformé en *dicyclohexylcétone* $Eb_{20} = 159^{\circ}$.

Mais on retrouve, parmi les produits qui ont passé en tête du fractionnement, du *cyclohexanol* $Eb_{760} = 161^{\circ}$; phényluréthane $F = 82^{\circ}$, du *cyclohexène* $Eb_{760} = 83^{\circ}$, et du *dicyclohexylméthane* $Eb_{18} = 110^{\circ}-111^{\circ}$.

Dans une seconde expérience nous avons fait agir ce même chlorure d'acide sur le *bromure de propylmagnésium*. Nous avons constaté comme **Darzens** et **Rost** (1) un rendement supérieur en cétone : 80 à 90 % du chlorure d'acide utilisé a donné naissance à de la *cyclohexylpropylcétone* : $Eb_{13} = 94^{\circ}$; semicarbazone $F = 153^{\circ}-154^{\circ}$, selon la réaction signalée précédemment.

Mais en tête de rectification des produits engendrés au cours de cette expérience, nous retrouvons encore du *propanol* $Eb_{760} = 97^{\circ}$ et du *butylcyclohexane* $Eb_{760} = 178^{\circ}-180^{\circ}$; le *propène* qui a dû se former, parallèlement au cyclohexène isolé précédemment, s'est volatilisé étant donné son point d'ébullition très bas.

La réaction de réduction, que nous venons de mettre en évidence en identifiant les produits auxquels elle donne naissance, peut être schématisée ainsi :



Elle se produit en même temps que celle signalée par **Mailhe** et **Murat** et abaisse le rendement en cétone de celle-ci, surtout si le magnésien appartient à la série cyclanique.

V. ACTION DES ESTERS SUR LES ORGANOMAGNÉSIENS

La réaction générale est encore ici due à **Mailhe** et **Murat** (2) et est analogue à celle des halogénures d'acide :



(1) **Darzens** et **Rost**. Loc. cit.

(2) **Mailhe** et **Murat**. Loc. cit.

Certaines autres réactions moins importantes ont été signalées : **Stadnikof** (1), en traitant le bromure de cyclohexylmagnésium par le cyclohexane carbonate d'éthyle, obtient du triphénylcarbinol et du triphénylméthane-oxyéthane $(C^6H^5)^3 \equiv C-OC^2H^5$.

En série alicyclique, **Gray** et **Marvel** (2) observent la formation de dicyclohexylcarbinol et de cyclohexène lorsqu'ils traitent le bromure de cyclohexylmagnésium par le cyclohexane carbonate d'éthyle.

Le phénomène de réduction, que nous avons constaté ici, est absolument superposable à celui signalé pour les halogénures d'acide, le chlore et le radical $O-C^2H^5$ jouant le même rôle.

L'expérience a été réalisée en faisant agir le cyclohexane-carbonate d'éthyle sur le bromure de cyclohexylmagnésium dans les proportions d'une molécule du premier pour trois du second.

Le cyclohexane carbonate d'éthyle a été préparé selon les indications de **Perlin-Borrel** (3) : on chauffe 5 heures le mélange de 28 grammes d'acide cyclohexane carbonique et de 30 grammes d'alcool absolu en présence de 56 grammes de benzène et de 10 grammes d'acide sulfurique concentré. La rectification, à l'aide d'une colonne à spirale de 0^m 30, du produit d'extraction à la benzine après lavage au carbonate acide de sodium et élimination du solvant, nous donne un composé bouillant à 193° sous la pression ordinaire (**Perlin-Borrel** (3) 200-202°).

On effectue la combinaison de ce composé avec le bromure de cyclohexylmagnésium ; il est utile de terminer la réaction par chauffage au bain-marie.

Après décomposition du magnésien ainsi fait, on retrouve 40 % de l'ester mis en réaction, de la *dicyclohexylcétone* $Eb_{20} = 159^\circ$ et du *dicyclohexylcarbinol* $Eb_{20} = 166^\circ$; $F = 63^\circ$, provenant de la réaction signalée par **Mailhe** et **Murat** (4).

(1) **Stadnikof**. Journ. Soc. Phys. Chim. R., t. 48, 1916, p. 297.

(2) **Gray** et **Marvel**. Amer. Chem. Soc., t. 47, 1925, p. 2796.

(3) **Perlin-Borrel**. Thèse Sciences, Nancy, 1931.

(4) **Mailhe** et **Murat**. Loc. cit.

Mais on isole aussi, en plus faible quantité cependant, du *cyclohexanol* $Eb_{760} = 162^{\circ}$; phényluréthane $F = 82^{\circ}$, du *cyclohexène* $Eb_{760} = 83^{\circ}$ et du *dicyclohexylméthane* $Eb_{760} = 251^{\circ}$, formés au cours de la réduction de l'ester par l'organomagnésien.

* * *

Les organomagnésiens et principalement ceux de la série alicyclique interviennent donc comme agents de désoxydation soit dans les réactions de carbonatation, le magnésien pouvant se fixer selon deux modes (réactions II et III) sur la double liaison $C = O$, soit dans les réactions sur les halogénures d'acide et les esters.

CONCLUSIONS

Dans le travail que nous venons d'exposer, nous nous étions proposés, dans un premier chapitre, d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique et du pentachlorure de phosphore sur les divers méthylcyclohexanols *trans*.

Cette étude nous a permis d'isoler certains méthylchlorocyclohexanes isomères, de les comparer et d'en tirer les observations suivantes :

1°) *L'action des deux agents de chloration — acide chlorhydrique et pentachlorure de phosphore — conduit à deux dérivés qui se sont révélés différents après identification :*

Ainsi en règle générale l'acide chlorhydrique donne naissance à un mélange des deux stéréoisomères A et B avec cependant prédominance du composé A, qui après oxydation ou carbonatation de son magnésien, fournit un alcool ou un acide correspondant *cis*. Au contraire le pentachlorure de phosphore nous conduit au dérivé B, lequel engendre presque exclusivement un alcool ou acide *trans*.

Cette action, de plus, ne paraît pas influencée par la forme *cis* ou *trans* que peut présenter le méthylcyclohexanol de départ : en effet le 3 méthylcyclohexanol *cis* actif, traité par l'acide bromhydrique ou le pentabromure de phosphore, nous a donné exactement les mêmes produits que l'isomère *trans*, soumis à ces mêmes agents d'halogénéation.

2°) *L'éloignement entre les deux substitutions que supporte le cycle dans le méthylcyclohexanol, semble jouer un rôle dans le rendement et la stabilité du dérivé qu'il engendre.*

C'est ainsi que l'acide chlorhydrique provoque toujours une déshydratation au dépens de la fonction alcool et d'un hydrogène voisin ; un carbure éthylénique prend naissance diminuant ainsi le rendement en dérivé chloré mais dans des proportions plus importantes pour les 1 et 2 méthylcyclohexanol, que pour les autres deux isomères 3 et 4.

On peut encore constater que ces dérivés obtenus sont plus réactifs vis-à-vis du magnésium les uns que les autres et que parallèlement leur carbonatation s'effectue avec des rendements très variables : les 1 et 2 méthylchlorocyclohexanes ne nous ont donné l'acide correspondant qu'avec un rendement de 10 à 15 %, alors que pour les 3 et 4 méthylchlorocyclohexanes il atteignait 70 à 80 %.

Dans un second chapitre nous nous étions proposés de préparer l'acide 3 méthylcyclopentane carbonique actif, pour le comparer à son homologue actif de cycle supérieur méthylcyclohexanique ; au cours de cette préparation nous avons isolé *l'aldéhyde 3 méthylcyclopentane carbonique active*, inconnue ; oxydée elle nous fournit un acide qui semble être le stéréoisomère de celui que nous obtenons à partir de la 1 méthyl 4 chlorocyclohexanone active, par la régression de **Favorsky** et **Bajowsky**.

Dans un troisième et dernier chapitre nous avons essayé de mettre en lumière le mécanisme de certaines réactions secondaires dues à l'action désoxydante des organomagnésiens qui s'effectue en particulier au cours de la carbonatation des divers méthylchlorocyclohexylmagnésium décrits dans le début de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<i>Introduction</i>	9
CHAPITRE I	
Etude de quelques dérivés halogénés des méthylcyclohexanols	13
§ 1. Dérivés chlorés du 1 méthylcyclohexanol.....	13
§ 2. Dérivés chlorés du 2 méthylcyclohexanol trans.....	19
§ 3. Dérivés halogénés des 3 méthylcyclohexanols trans racémique, et trans et cis actifs.....	26
I) Dérivés chlorés du 3 méthylcyclohexanol trans racémique	26
II) Dérivés halogénés du 3 méthylcyclohexanol trans et cis actif.....	33
A. — Dérivés du 3 méthylcyclohexanol d trans :.....	33
3 méthylcyclohexanol d trans.....	33
1 ^o dérivés chlorés du 3 méthylcyclohexanol d trans	35
2 ^o dérivés bromés du 3 méthylcyclohexanol d trans	39
3 ^o dérivé iodé du 3 méthylcyclohexanol d trans	42
et acide 3 méthylcyclohexanecarbonique actif	44
B. — Dérivés du 3 méthylcyclohexanol d cis	45
3 méthylcyclohexanol d cis.....	45
dérivés bromés du 3 méthylcyclohexanol d cis	47
§ 4. Dérivés chlorés du 4 méthylcyclohexanol trans.....	50
CHAPITRE II.	
Aldéhyde et acide 3 méthylcyclopentane carbonique actifs.	55
A) Acide dérivant de la 1 méthyl 4 chlorocyclohexanone 3 d.....	56
B) Acide dérivant de l'aldéhyde 3 méthylcyclopentanique active.....	58

<i>a)</i> aldéhyde 3 méthylcyclopentanique racémique	60
<i>b)</i> aldéhyde 3 méthylcyclopentanique active.....	61
<i>c)</i> acide 3 méthylcyclopentane carbonique actif correspondant	62
CHAPITRE III.	
Les organomagnésiens agents de désoxydation.....	65
1° Action de l'anhydride carbonique sur les organoma- gnésiens	65
2° Action des sels halogénomagnésiens sur les organo- magnésiens	70
3° Action des acides sur les organomagnésiens	74
4° Action des halogénures d'acide sur les organoma- gnésiens	75
5° Action des esters sur les organomagnésiens.....	76
Conclusions	79

En ma qualité de Censeur de tour j'ai lu la thèse ayant pour titre :
« Sur l'étude de quelques dérivés des méthylcyclopentane et méthyl-
cyclohexane. » par M. Joseph Valette.

Je pense que la Faculté peut en permettre l'impression.

Montpellier, le 16 Juin 1937

Le Professeur,

M. MOUSSERON.

Vu :

Montpellier, le 18 Juin 1937

Le Doyen,

A. ASTRUC.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 20 Juin 1937

Le Recteur,

TAILLART.

